Ueber

Reduktionen in der Reihe der cyclischen Oxime und Nitrosochloride

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Karl Löffl

aus **Eggenfelden** (Bayern)

BASEL
Buchdruckerei R. G. Zbinden
1915

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548801_0107

Ueber

Reduktionen in der Reihe der cyclischen Oxime und Nitrosochloride

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Karl Löffl

aus **Eggenfelden** (Bayern)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL
Buchdruckerei R. G. Zbinden
1915

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. H. Rupe und Professor Dr. Fr. Fichter.

Basel, 27. Juni 1913.

Prof. **E. Hoffmann,**
Dekan.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel (organ. Abteilung) angefertigt. Herrn Professor Dr. H. RUPE, sei für die trefflichen Ratschläge der herzlichste Dank ausgesprochen.

Dem Andenken meines seligen Vaters

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Vita.

Am 20. Januar 1884 wurde ich, Karl Löffl, zu Eggenfelden bei München in Bayern geboren, als Sohn des Rechtsanwaltes Karl Löffl zu Eggenfelden und dessen Ehefrau Franziska geb. Stadler.

Nach Besuch des Gymnasiums zu Burghausen bis zur 8. Klasse widmete ich mich auf Anraten meiner beiden Onkel dem Apothekerberufe.

Wintersemester 1907/08 bezog ich die Universität München bis Ende Sommersemester 1908.

Wintersemester 1908/09 bis Ende Sommersemester 1910 besuchte ich die Universität Würzburg.

Wintersemester 1910/11 begann ich an der Universität Basel vorliegende Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe im organischen Laboratorium, die ich Sommersemester 1913 beendete.

Während meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Practica der Herren Professoren:

Universität München: v. Bayer, Gœbel, Röntgen, Paul, Piloty, Burger, Dickmann.

Universität Würzburg: Kraus, Medicus, Tafel, Wien, Manchot.

Universität Basel: Rupe, Fichter, Nietzki, Hagenbach, Kozak, Fischer, Senn.

Allen diesen meinen hochverehrten Herren Lehrern sage ich an dieser Stelle nochmals meinen ergebensten Dank.

I. Allgemeines.

Die Mittel, die zur Reduktion einer organischen chemischen Verbindung zur Verfügung stehen, sind in erster Linie·

1. Rein chemische: Angefangen vom Zinkstaub über Schwefelwasserstoff bis zu den Amalgamen und weiter.

2. Physikalisch-chemische: Hier vor allem die auf katalytischem Wege zustande kommenden Hydratationen und Reduktionen.

3. Elektro-chemische: Die direkt hervorgerufenen Reduktionen mit Hilfe des kathodisch entwickelten Wasserstoffs oder indirekt durch Reduktion der Elektrolyten im ersten Stadium, welcher dann weiter reduzierend auf den Körper einwirkt. Die Auswahl des praktisch und theoretisch besten Reduktionsmittel für einen Körper, das ist bis jetzt noch Sache des Versuches. In der Untersuchung der Terpene haben bisher fast ausschliesslich die alten rein chemischen Reduktionsmittel Anwendung gefunden. Und warum? Der Grund dafür ist zum grössten Teile darin zu suchen, dass man die Stärke der Mittel und die dabei vorgehenden chemischen Prozesse am genauesten kennt, was bei den immerhin sehr subtilen Terpenen ja durchaus notwendig ist, anderseits sind diese Reagentien auch im kleinsten Laboratorium vorhanden und sind keine grossen Apparaturen nötig. Ausser diesen Gründen, mag auch sein, dass die experimentelle Ausarbeitung der physikalischen und elektrochemischen Mittel noch jüngeren Datums ist und somit sich die hauptsächlichsten und hervorragensten Forscher auf dem Gebiete der Terpene damit noch nicht befassten. Soweit man aber die letztgenannten Methoden anwandte, hat sich Folgendes ergeben: Was die physikalisch-chemische Reduktion von Terpenen anbelangt, so haben unsere Versuche nach der

Maille und Sabatierschen Methode gezeigt, dass katalytische Hydratation nur in seltenen Fällen bei Terpenen anwendbar sein wird, da die Reaktionstemperaturen so hoch liegen, (da ja der Katalysator meist in Rotglut sein muss), dass die Ausbeuten sehr gering sind. Mit etwas mehr Glück werden Versuche auf elektrochemischem Wege gemacht, doch will ich einschränkend gleich bemerken, dass die Erfolge zum grossen Teile in der Natur der reduzierten Körper liegen. Es wurden nämlich fast ausschliesslich Campher-derivate reduziert, die infolge ihrer stabilen Struktur sowohl allgemein, als besonders auch gegen Säuren sich als die widerstandsfähigsten Körper der Terpenreihe erwiesen haben. Grössere Erfolge als die elektrochemische Reduktion brachte in letzter Zeit die direkte Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von gepulvertem oder colloidalem Platin.

Eine der ersten Elekrolysen eines Terpenes dürfte wohl die Elektrolyse des Pinens mit Alkohol und Schwefelsäure gewesen sein, die Renard 1879 ausführte. Dies war noch ein Vorgehen ohne ein bestimmt ausgearbeitetes und wissenschaftlich zugerichtetes Verfahren und die resultierenden Produkte waren demnach sowohl aus Oxydations- als aus Reduktionsvorgängen erhaltene. Etwas Richtung kam erst in die Bearbeitung dieses Spezialgebiets der organischen Chemie als man dazu überging, systematisch auf ein bestimmtes Endprodukt hinzuarbeiten. Tafel war es nun, der den Schritt von der Bearbeitung von aliphatischen Nitrokörpern zu den Terpenen machte. Ausser ihm hat sich bisher, ausser einzelnen sporadischen Versuchen ohne systematische Behandlung, niemand mit der Materie eingehender beschäftigt. Wenn man die chemischen Produkte der aetherischen Oele in der Elektrochemie nicht wie nach ihrem sonstigen chemischen Verhalten den aliphatischen Verbindungen anreihen kann, so liegt das weniger an der chemischen Constitution der Körper und ihrer sehr leichten Oxydierbarkeit als vielmehr an ihren physikalischen Eigenschaften. In richtiger Erkenntnis, dass die Camphergruppe infolge ihrer verhältnismässig weitgehenden Resistenz gegen conc. Säuren sich zu den ersten Versuchen am besten eigne, hat er zuerst Campheroxim einer

Reduktion unterzogen und Campheroxim zu 72% zu Bornylamin reduziert. Nun folgten in rascher Reihenfolge weitere Reduktionen, zwar von meist aliphatischen Verbindungen, dazwischen aber auch wieder Terpenen, so Camphersäureimid zu Camphidon und den beiden Camphidinen und die schön verlaufende Reduktion von Camphercarbonsäure. Alle diese Reduktionen wurden in conc. H_2SO_4 ausgeführt. Für die Campherderivate ist das angängig und möglich, doch für eine allgemeinere Reduktionsmethode der Terpene kann 80,60 und im mindesten Falle 30%ige Säure absolut nicht in Betracht kommen und auch bei den Camphern ist so hochprozentige Mineralsäure höchst unangenehm. Eine schon bedeutend bessere Art der Elektrolyse der Terpene stellt das 1895 der Firma „Heyden" Radebeul erteilte Patent zur Oxydation von Eugenol zu Vanillin dar, denn hier wird in alkalischer Lösung und bei 10—20% Gehalt des Elektrolyten gearbeitet. Diese Patent und die aus den Tafelschen Arbeiten an Böringer & Söhne übergegangenen Patente über Camphersäureimid und Campheroxim sind bis jetzt die einzigen Früchte der wissenschaftlichen Elektrochemie in Bezug auf die Terpene.

II. Theoretischer Teil.

Ehe man auf die näheren Bedingungen, unter denen die Reduktionen stattfinden sollten, eingeht, ist es angezeigt, aus dem Characteristicum der hydroaromatischen Verbindungen, die für die Arbeitsmethoden massgebenden Punkte zu erwähnen. Die verbreitetste und im vorliegenden Falle massgebenste Eigenschaft der Körper der Terpenreihe ist ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und daneben die leichte Oxydationsfähigkeit und Verharzung bei Gegenwart von Wasser. Ferner, wie schon der Name ihres Ausgangsmaterials

„ätherische Oele“ richtig sagt, dass sie leicht flüchtig und ölig, häufig nicht fest sind.

Der schwierigste Punkt, die ganz geringe Wasserlöslichkeit, der praktisch meist als unlöslich zu betrachtenden Substanzen, führt oft zu abnormen Stromverhältnissen, wodurch die ganze Apparatur kompliziert und die Ausbeuten schlecht werden, so wie beim Phellandrenitrosochlorid eine Reduktion aussichtslos ist, insofern, als nur so wenig Material anwendbar ist, dass dieses nachher aus der grossen Flüssigkeitsmenge nicht mehr herauszuholen ist, und andererseits lehrt die Erfahrung, dass gute Ausbeute meist nur bei konzentrierten Lösungen und grossen Kathodenflächen zu erzielen sind. Nach der Anführung dieser Eigenschaften der Terpene erübrigt es sich, noch kurz auf die demgemäss anwendbaren Arbeitsmethoden einzugehen. Die Unlöslichkeit bedingt das Hervorholen aller brauchbaren Lösungsmittel und so wurden Versuche mit Alkohol, Aceton und Esisessig angestellt. Entsprechend dem geringen Leitfähigkeitsvermögen haben wir natürlich hohe Spannungen und demzufolge sind notwendig hohe Badtemperatur Kühlschlange und Eiswanne, kurz Häufung von Komplikationen und Verringerung der Ausbeute. Ueber die ausser den Lösungsmitteln hauptsächlich noch in Betracht kommenden Faktoren, sowie die Umsetzungsmöglichkeiten und in weiterer Folge über die Regulierbarkeit dieser Umsetzungen nach dem Haberschen Schema über all dies soll nur noch in einigen Worten die Rede sein.

Die Wirkung des Stromes auf die Kathodenflüssigkeit ist vollkommen gleich der, welche chemisch reduzierende Reagentien hervorrufen. Es handelt sich bei experimentellen Arbeiten nun darum, herauszufinden, welche Bedingungen man herstellen muss, um die entsprechende Reduktionskraft gerade in der nötigen Stärke hervorzurufen, und als ebenso wichtig gilt, die Basis zu finden, auf der je nach Bedarf einzig nur oder doch als Hauptreaktion die kathodische Reduktion vor sich geht oder, dass rein chemische Nebenreaktionen die Oberhand gewinnen, um so das gewünschte Endprodukt zu erhalten.

Haben Ostwald, Russ und andere ein gut Teil der Wirkungswerte der einzelnen Faktoren, Ueberspannung, Kathodenmaterial respektive Kathodenpotential Temperatur etc. festgestellt, oder doch durch ihre Arbeiten aufklärend gewirkt, so ist es Haber gelungen unter Zuhilfenahme des Ganzen für die Nitrokörper ein Reduktionsschema aufzustellen. Er hat mit der bekannten Durchführung der Nitrobenzolreduktion in allen Phasen zu den eben möglichen Endprodukten gezeigt, wie ungefähr, und mit welchen Zwischenprodukten vollständige, oder teilweise Reduktion zu erreichen sei, und das nach ihm bekannte Schema geschaffen.

Hat Haber gefunden, zu welchen Produkten man reduzieren kann, so ist ein vielleicht eben so wichtiges Problem aus dem bis jetzt vorhandenen Material auszuarbeiten, und dann experimentell zu beweisen der Punkt; welche Bedingungen geben die Reduktionsstärke, welche ungefähr dem oder jenem bisher angewandten rein chemischen Reduktionsmittel entsprechen; also die Feststellung von Reduktionsstärkenormen. Bei den rein chemischen Reduktionsmitteln haben wir bereits im grossen Ganzen feststehende Stufen, wobei auf jeder Stufe zwei bis drei Agentien stehen, unter denen man für den individuellen Fall wählen muss. So angefangen vom Zinkstaub und Wasser bis zum Natrium und Alkohol in der Wärme und weiter. So weiss man beispielsweise, dass Aliphatische und Hydroaromatische Körper mit zwei Doppelbindungen, wenn diese ein conjugiertes System bilden, sich durch Na und Alkohol im allgemeinen reduzieren lassen. Wenn aber die Bindungen nicht benachbart oder dieselben teils im Kern, teils in den Seitenketten stehen, gelingt die Reduktion nicht oder nur unvollkommen. Das ist der Fall zum Beispiel beim Limonen, das auf diesem Wege nicht reduzierbar ist. Es wäre nun dem ähnlich zu versuchen durch Zusammenstellung geeigneter Stromverhältnisse, Kathodenmaterial, Temperatur etc. wenigstens in weiten Grenzen Normen aufzustellen.

Dieses Problem wäre in Verbindung zu bringen mit der Beantwortung des Haber'schen Schemas für das engere Gebiet der Terpene. Hat es sich bei den Tafel'schen Reduktionsver-

suchen der Campherverbindungen darum gehandelt, ob die Terpenketone sich ebenfalls elektrochemisch behandeln lassen mit durchsichtigen Resultaten, so bleibt der weiteren elektrochemischen Behandlung dieser Gruppe die Frage offen, ob die Terpene mit ihrer Hydroaromatischen - aliphatischen Zwitterstellung elektrochemisch mehr dem einen oder dem anderen zuneigen; bisher konnte man, nur vorsichtig ausgedrückt, sagen, sie neigen jedenfalls der alphatischen Reihe zu; davon sprechen Dèmianoff, Hofer und Möst.

III. Praktischer Teil.

Arbeitsmethode.

Zur Reduktion stand nun ein Strom von 12 und 72 Volt zur Verfügung, erhalten durch Zusammenschalten von je 6, resp. 36 Akkumalatoren von je 2 Volt Spannung.

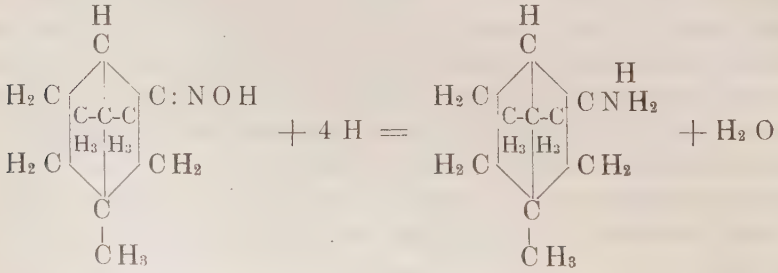
Die Apparatur wurde nach Tafel zusammengesetzt und zwar wurden verwendet: Tonzellen von 125, 250 und 500 ccm. Inhalt. Diese Diaphragmen bestanden aus feinporigen Bisquitporzellan, die durch Hindurchsaugen von Luft vorpräpariert und durch möglichst starkes Auswässern und Auskochen mit Säure und Alkali möglichst leitfähig erhalten wurden. Elektroden wurden aus Blei, Kupfer und Quecksilber verwendet. Der Form nach bestanden sie teils aus durchlochten Zylindern und zwar hatte die Kathode einen Flächeninhalt von zirka 120 qcm. und die Anoden einen solchen von zirka 240 qcm. Nach der Tafel'schen Methode wurde für die notwendige Kühlung Sorge getragen dadurch, dass die ganze Apparatur in einer Kühlwanne stand, oder die Anode zu einer Kühlschlange umgewandelt war. Die von uns später reduzierten Nitrosochloride sind gegen höhere Temperaturen äusserst empfindlich, daher war es nicht zu umgehen, dass auch die Kathode zu einer Kühlschlange um-

gearbeitet wurde. Die Temperatur durfte 60° nicht übersteigen. Zu den Kühlschlangen wurden 5 mm. Bleirohre verwendet mit möglichst dicken Wandungen. Das Blei war sowohl für die Zylinder als auch die Kühlschlangen gewöhnliches Werkblei. Da aber Verunreinigungen mit anderen Metallen leicht die Reduktion vollständig hätten verhindern können, wurden sie durch Präparieren nach Tafel von schädlichen Metallen oberflächlich befreit und mit einer braungelben Oxydschicht überzogen. Da Kühlung des Kathodenraumes respektive Anodenraumes oder im höchsten Falle beider vollständig genügte, wurde die Tafel'sche Kühlwanne später vollständig fortgelassen. Zur Messung der Reduktionsgeschwindigkeit, Stromausbeute, und maximalen Stromstärke war es nötig im geschlossenen Kathodenraum zu arbeiten. Zu diesem Zwecke wurde die Tonzelle mit einem Gummipfropfen verschlossen, durch dessen zwei oder drei Oeffnungen der Kathodenstiel und ein kleinkalibriges Thermometer, respektive die beiden Rohransätze, oder auch wie anfangs der Rührer eingesetzt wurden, der durch ein Quecksilberlager abgedichtet war. Für die Bestimmung obengenannter drei Faktoren ist das Auffangen des aus dem Kathodenraum austretenden H_2 Gases notwendig. Tafel konstruierte dazu eine eigene pneumatische Wanne. Diese ist verhältnismässig schwierig zu handhaben, beansprucht viel Platz und stand ausserdem nicht zur Verfügung. Wir konstruierten deshalb einen H_2 Gasometer, dessen Handhabung bedeutend einfacher ist, der weniger Platz in Anspruch nimmt und zudem noch den grossen Vorzug hat, dass er das Auffangen von Gasen kontinuierlich in unbegrenzten Mengen gestattet.

A. Reduktion von Oximen.

1. Reduktion von Campferoximen.

Weiterbauend auf den Anfängen von Tafel, schritt man zunächst zur Reduktion des Campheroxims in alkalischer Lösung; Tafel hatte dasselbe schon in conc. H_2SO_4 Lösung zu Bornylamin reduziert. Es sollte nun versucht werden, ob die Oxime auch in alkalischer Lösung, wenn auch vielleicht mit nicht so gutem Resultate, zu Aminen sich reduzieren liessen. Die Reduktion in alkalischer Lösung war deshalb von Wichtigkeit, da man vor hatte, später Verbindungen zu reduzieren, die gegen Mineralsäure äusserst empfindlich sind. Die Reduktion wurde unter gleichen Bedingungen nur mit etwas erhöhter Stromzufuhr in 10%iger alkalischer, alkoholwässriger Lösung zu einem Körper vom Smp. 162 bis 163° durchgeführt, der sich gleichfalls bei eingehender Untersuchung als d. Bornylamin erwies. Die Reduktion war demnach auch in alkalischer Lösung nach der einfachsten Seite hin verlaufen.



Zwischenprodukte konnten, da ausser dem einen Körper andere in nennenswerten Mengen nicht gewonnen wurden, nicht isoliert werden. Ueber die Bedingungen der Reduktion sei auf die folgenden praktischen Ausführungen verwiesen. Hier sei nur erwähnt, dass die Umsetzung in alkalischer Lösung bei vier Ampère und fünf Volt Spannung, bei mässiger Temperatur (Optimum 25 bis 35°), nachdem zirka die dreifache Strommenge hindurchgeschickt war, vor sich ging.

1,7,7, Trimethyl bicyklo (1,2,2,) hept — 2 Oxim.

Das Campheroxim wurde nach Auwers hergestellt. Eine zweite Partie nach dem etwas abgeänderten Verfahren von Angeli & Riminie. Nach letzterem wurden bessere Ausbeute erzielt, besonders auf das Hydroxylamin berechnet, da ja doch dies der wertvolle Körper ist. S. I. Red. 1—5. Alkalisch an Pbkathoden.

Elektroden: Anode: Bleiblech durchlocht 10×24 cm. = 210 cm^2.

Kathode: Bleischlange 40 cm. lang, 15 mm. Durchmesser = 62,83 cm^2.

Elektrolyten: Anolyt: 5% Natronlauge 320 ccm.

Katholyt: 5,0 Campheroxim, 50,0 Alkohol, 10,0 25% ige Natronlauge ad 130,0 ccm. H_2O.

Stromverhältnisse und Verlauf. Die Reduktion verlief bei 2,0 Ampère Anfangs-Sromstärke unter steter, anfangs allerdings sehr geringer H_2 Entwickelung, ohne sichtliche Veränderung an der Kathodenfluessigkeit. Auch die Bildung des Bleischwammes, die besonders bei essig- und ameisensauren Elektrolyten auftrat, war nur gering. Als so in $2^3/_4$ Stunden das $2^1/_2$ fache der nötigen Strommenge eingeleitet war, wurde die Reduktion unterbrochen und die Reduktionsflüssigkeit aufgearbeitet; indem man im Vakuum den Alkohol abdestillierte, nachdem vorher mit Soda abgestumpf worden war. Nach dem Eindampfen wurde in Aether aufgenommen, der Aetherrückstand wurde aus absolutem kochendem Alkohol umkrystallisiert. Es ergab rein nur 3,2 gr. feste Substanz. Es waren dies sternförmig kristallisierende Nadeln, denen ein gelbes dickflüssiges Oel anhaftete. Durch Absaugen und Umkrystallisieren gereinigt, zeigte sich bei der Schmelzpunktbestimmung, dass sie bei 159° zu schmelzen begannen und bei 162° vollständig flüssig waren. Die Substanz war in Alkohol und Aether leicht löslich und zeigte überhaupt grosse Neigung zur Verflüssigung. Man hatte es demnach mit *Bornylamin* zu tun, das ja nach Wallach den Smp. 159—161° hat. Ganz trockenes Bornylamin schmolz bei 162° und die Divergenz der Schmelzpunkte rührt von der

obenerwähnten Eigenschaft her. Der Geruch ist eigentümlich basisch, campherartig. Eine weitere Charakterisierung des wohlbekannten Bornylamins schien nicht nötig, ebenso war eine weitere Reduktion an Pbkathoden nicht mehr notwendig. Campheroxim war ja bereits in Schwefelsäurelösung anderweitig reduziert worden.

S. II. Red. 6--8 Alkalische Reduktion an Cu-Kathoden.

Elektroden: Anode: Bleischlange wie Versuch 1—5.
Kathode: Kupferblech durchlocht 10×24 cm. $= 240$ cm^2.

Elektrolyten: Anolyt und Katholyt = Red. 1—5.

Stromverhältnisse und Verlauf. Da sich in der Literatur nur Angaben über Reduktion von Oximen an Pbkathoden fanden, wollte man untersuchen, ob die Oxime wirklich alle zu den schwer reduzierbaren Körpern gehören und nur bei der Ueberspannung einer Pbkathode reduzierbar seien. Die Reduktion stellte man auf 3 Ampère Anfangsstärke. Jedoch infolge der lebhaften Wasserstoff-Entwicklung hielt ich es, da sonst die Stromausbeute auf ein Minimum gesunken wäre, für geraten auf $1\frac{1}{2}$ Ampère herab zu gehen. $2\frac{3}{4}$ Stunden wurde die Reduktion unterbrochen. Beim Aufarbeiten zeigte sich, dass nur eine geringe Menge eines Oels sich gebildet hatte, das Uebrige war unreduziert geblieben.

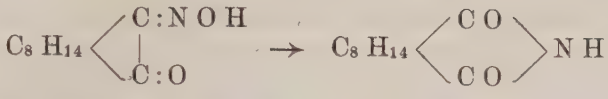
S. III. Red. 9—10. Um zusehen, ob nicht eventuell mit Kupferanode und Kathode eine Reduktion zu erzielen sei, wurden die 9 und 10 Reduktionen unternommen. Alle Verhältnisse waren, die der S. II nur als Kathode diente, eingerolltes Kupferblech von 15×10 cm. und als Anode Cu-Blech $10 \times 24 = 210$ cm^2. Doch auch dieser Versuch führte zu keiner Reduktion.

Somit kann man sagen, dass Campheroxim sich sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung an Pb-Kathoden reduzieren lässt, nicht aber an Kupferkathoden.

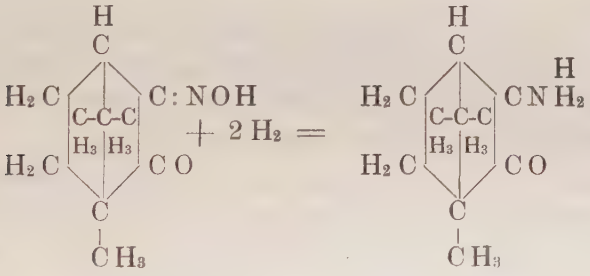
2. Isonitrosocampher.

Anschliessend an Campheroxim wurde Isonitroscampher reduziert und zwar ebenfalls in alkalischer Lösung; bei

sauerem Elektrolyten findet bekanntlich Umlagerung zu Camphersäureimid statt.



Die Reduktion verläuft dann weiter über die beiden Camphidone zu Camphidin. Dagegen gelang es in alkalischer Lösung und später auch in Essigsäure unter Zusatz von $Na\,C_2\,H_3\,O_2$ und auch in ameisensaurer unter Zusatz von HCOOK Amidocampher in guter Ausbeute zu gewinnen. 10,0 gr. Isonitrosocampher erforderten das Hindurchleiten 5,0 Ampère bei 2,8 bis 2,6 Volt zwei Stunden lang. Zwischenprodukte zu fassen gelang nicht. Demnach kann nur der chemische Vorgang in dem Ausgangs- und Endprodukte, dargestellt werden.



Ausser dem Hauptprodukte wurden noch ganz geringe Mengen eines Vorlaufes gewonnen, der ebenfalls basisch reagierte. Infolge des geringen Materials konnte auf eine Untersuchung nicht eingegangen werden, ob es sich um Spuren von *α* Aminoborneol handelte, das Duden bei der Behandlung des Aminocamphers mit Na und Alkohol erhielt. Dass die Reduktion noch weiter gegangen wäre zu dem noch möglichen Camphenamin, 1 Aminocamphen ist ausgeschlossen, da das erhaltene Produkt fest ist.

Reduktion des Isonitrosocamphers.

1,7,7 Trimethyl biczyklo (1, 2, 2) heptanan 2—Oxim 3.

Das Campheroxim hat nur eine Oximgruppe, der Isonitrosocampher eine Oxim- und Ketogruppe. Es liegt der Gedanke nahe, dass Tafel, nachdem er das Campheroxim reduziert hatte, sehen wollte, ob bei der Reduktion des Isonitrosocamphers sich ebenfalls die Oximgruppe reduzieren lasse oder ob auch die Ketogruppe reduziert werde. Wegen der Umlagerung des Isonitrosocamphers in saurer Lösung aber, wurde das dabei entstehende Säure-Amid reduziert; die erhaltenen Produkte waren die gleichen wie beim Amid. Hinzufügen möchte ich nur, dass die Reduktion auch an nicht präparierten Pb-Kathoden vor sich geht.

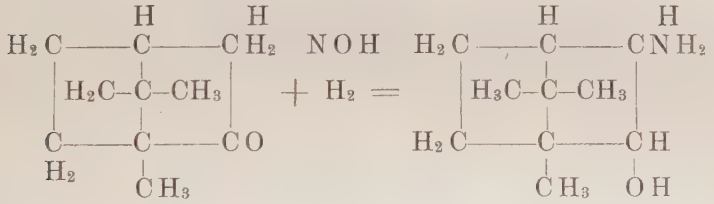
Die Reduktion in alkalischer Lösung wurde nun vorgenommen wie folgt:

S. I. Red. 1—5. Zuerst wurden 5 Reduktionen genau nach den für das Campheroxim in alkalischer Lösung als gut befundenen Verfahren gemacht, mit gleicher Apparatur, Stromverhältnissen, Konzentration etc.

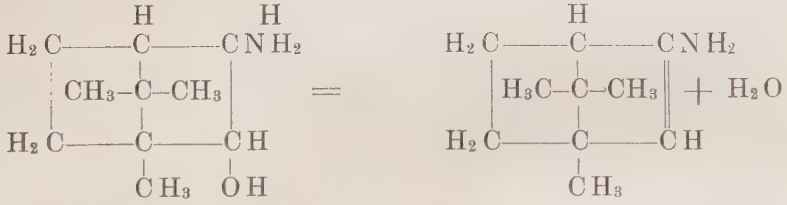
Verlauf. Auch hier zeigte das Auftreten von nur wenig Wasserstoffbläschen, dass der von den hindurchgehenden 3—5 Ampère entwickelte H_2 absorbiert werde; demzufolge Reduktion stattfindet. Nach Hindurchschicken der einfachen Strommenge wurde die Reduktion jeweils unterbrochen. Für die Reduktion der Oximgruppe allein waren nach angeführter Gleichung 4H nötig. Da das Molekulargewicht des Isonitrosocamphers $C_{10}H_{14}CNOH - CO = 205$ und auf das Mol. 4 Farad oder $4 \times 26{,}2$ Ampère St. kommen, so bedurfte man für die angewandten 5 gr. $\frac{5 \times 4{,}26{,}8}{181}$ Ampère St. Die Temperatur wurde zwischen 19 und 15° gehalten. Die Kathodenflüssigkeit, welche am Schluss etwas rotgelb gefärbt war, wurde nun mit Essigsäure abgestumpft, hierauf der Alkohol im Vakuum abgedampft, wobei sich das Reduktionsprodukt als ein rotgelbes auf dem Wasser schwimmendes Oel ausschied. Durch Hinzufügen von Kochsalz zur heissen

Flüssigkeit wurde die Trennung noch vervollkommnet. Hierauf wurde ausgeäthert. Der hinterbleibende Rückstand war eine gelbrötlich gefärbte, zähe Masse, die stark alkalisch reagierte und durch fraktionierte Krystallisation von dem noch vorhandenen Nitrosocampher getrennt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte der Körper Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften des Aminocamphers. Die Ausbeute betrug an reinem Produkt 19 Prozent. Es wurde, da es sich vorläufig nur um Identitätsbestimmung handelte, nur die mittlere Krystallisation (wenn man so sagen kann, denn es war ja eine amorphe Masse), verwandt.

S. II. Red. 5—6. Hatte man im vorhergehenden nur die berechnete Strommenge angewandt, weil man nur auf das Amid rechnete, so versuchte man es nun, da sich ja auch die Ketogruppe reduzieren könnte, mit einem Ueberschuss an Strom. Man berechnet nach Formel



und



Danach waren, da man dieses Mal 10 gr. anwandte, $\frac{10.6 \times 26{,}8}{181}$ Ampère St. nötig. Und um auch eine Hydrierung zuzulassen, wurden die 1½ fache Menge der bis zu diesem Körper nötigen Strommenge von $\frac{10.1{,}5 \times 6 \times 26{,}8}{181}$ Ampère St. angewandt.

Die sonstigen Verhältnisse waren wie bei S. I.; die auf gleiche Weise aufgearbeitete Kathodenflüssigkeit zeigte sich nun frei von Ausgangsmaterial, ebenso konnte wieder ungefähr der gleiche Prozentgehalt an Animocampher erhalten werden, der zwischen 110 und 113° schmolz, allerdings erst nach fünfmaligem Umkrystallisieren, d. h. entfernen der Mutterlaugen. Ein weiteres Reduktionsprodukt jedoch wurde nicht erhalten; dagegen entstand reichlich dunkelgefärbte Mutterlauge. Somit war es nicht angebracht, mehr Strom anzuwenden als höchstens doppelt soviel, als für das Aminoderivat berechnet ist.

S. III. Red. 11—15. Dem Gesagten zufolge und ausgehend von der Wahrnehmung, dass möglichst geringe Alkalikonzentration an der Kathode fast stets besser ist, soweit es sich um blosse Reduktionsvorgänge handelt, wurde dieser Versuch folgendermassen ausgeführt:

Elektroden: Anode: Bleimantel durchlocht 2 mm. dickes Werkblei mit 138 cm^2 Kathodenfläche.

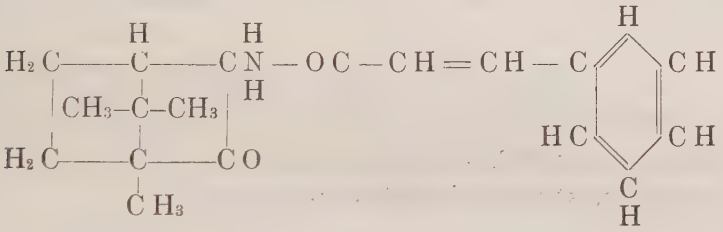
Kathode: Bleischlange mit 62,82 cm^2 benutzte Kathodenfläche.

Elektrolyten: Anolyt: 1% ige Kalilauge 480 ccm.

Katholyt: Die Kathodenflüssigkeit (200 ccm.) wurde so hergestellt: 20 gr. Nitrosocampher wurden in 100 ccm. Methyl-Alkohol aufgenommen in dem 1 gr. Aetzkali gelöst war und hierauf 100 ccm. Wasser zugegeben.

Stromverhältnisse und Verlauf. Bei demnach 100 Gramm Liter Anfangskonzentration wurde mit einer Stromstärke von 5 Ampère $= \frac{5 \times 1000}{200} = 25$ Ampère pro Liter eingesetzt. Bei guter Kühlung zeigte das Thermometer 12°. Die Wasserstoffabsorbtion war gut und verweise ich auf die Kurven-Tafel. Die Aufarbeitung geschah, indem die fast farblose Kathodenflüssigkeit nach dem Abdampfen des Alkohols und Abstumpfen des Alkalis wie oben, ausgeäthert wurde. Der Aetherrückstand wurde um die Ausbeute zu erhöhen, durch Vakuumdestillation gereinigt. Der bei 142—144° übergehende Teil war fast reines Amid. Dieses wurde zur weiteren Identi-

fizierung in den bekannten Acetyl-Aminocampher übergeführt. Diese Verbindung wurde von Claisen und Manasse in den Annalen B 274, S. 93 beschrieben. Weiter wurde noch mit Zimmtsäurechlorid mittels der Pyridinsynthese das Aminocampher-Zimmtsäurederivat hergestellt. Dazu sei erwähnt, dass das Amid und das Säurechlorid mit mindestens der gleichen Menge Benzol zu verdünnen sind, da sonst das Reaktionsprodukt stark verschmiert. Das Aminocampher-säurederivat bildet sehr schöne lange Nadeln, die in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind und aus Methylalkohol sich am besten umkrystallisieren lassen, wobei ein starkes Kochen der Lösung zu vermeiden ist. Das Amino-Campher-zimmtsäurederivat schmilzt bei 218°. Der Körper wurde analysiert.



Angewandte Menge 0,1980 gr. erhalten 7,7 ccm. Stickstoff bei 18° T und 748 mm. Barom.

Mol. = 297, somit berechnet 4,71% N.
gefunden 0,0088 gr. = 4,44 N.

Um zu sehen, ob die Ausbeute an Aminocampher, welche nach dem eben angegebenen Verfahren höchenfalls 60% betrug, sich nicht in essigsaurer oder ameisensaurer Lösung verbessern liesse, wurde S. IV. Red. 16 und 17 mit folgenden Elektrolyten angesetzt:

Anolyt: zweifach molekulare Kalium-Acetatlösung 480 ccm.

Katholyt: zweifach molekulare Kalium-Acetatlösung 200 ccm.

Als Lösungsmittel diente 70%iger Alkohol. Dieser Lösung waren 10 gr. Nitrosocampher beigegeben worden. Da dieses Mal die Lösung kein freies Alkali enthielt, so

musste die Kathodenflüssigkeit 7 : 3 (Alkohol zu Wasser) genommen werden.

Stromverhältnisse und Verlauf. Infolge der schlechten Leitfähigkeit konnte, so die Temperatur nicht zu hoch gehen sollte, nur mit 2,5 Ampère Anfangsstromstärke gearbeitet werden, die bald auf 1,5 Ampère herabgesetzt werden musste. Dies hatte den Nachteil, dass viel länger zu reduzieren war. Die Ausbeute betrug 32% Aminocampher, aus der Acetylverbindung berechnet.

S. V. Red 18 und 19. Die Kathodenflüssigkeit reagierte in den Red. 16 und 17 stark alkalisch, und so sollte noch der Versuch gemacht werden, bei organisch saurer Kathodenflüssigkeit zu reduzieren. Daher und um auch zu sehen, ob Ameisensäure ebenfalls verwendbar sei, wurde noch dieser Versuch angesetzt und zwar:

Anolyt: 2 **Mol.** ameisensaures Kali 480 ccm. mit 50,0 freier Ameisensäure.

Katholyt: 2 **Mol. ameisensaures** Kali 100 ccm. mit 10,0 Ameisensäure, **sonst gleich Red. 15** und 16.

Stromverhältnisse und Verlauf. Die Resultate waren im Ganzen die gleichen. **Die Elektrolyten** mussten aber selbst ziemliche Veränderungen erlitten haben, denn die Kathodenflüssigkeit bedurfte noch 2 mal je 10,0 gr. Ameisensäure, und an der Kathode machte sich ein stechender Geruch nach Formalin bemerkbar. Ein Umlagerungsprodukt durch die Säure konnte nicht gefunden werden. Nitrosocampher wird demnach am besten nach S. IV. reduziert.

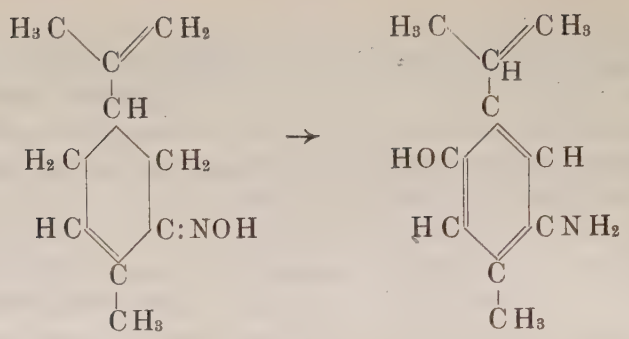
3. Campherdioxim.

Von Nitrosocampher gelangte Manasse durch Condensation mit Hydroxylamin zu den Dioximen. Die chemische Reduktion derselben hat der Verfasser zwar angekündigt, Abhandlungen über die Ausführung dieses Vorhabens konnten nicht gefunden werden. Als ich die Reduktion des Dioxims bereits durchgeführt hatte, stiess ich auf die Arbeit von

P. Duden. Es sei daher nur kurz darauf eingegangen. Die Reduktion ergab in alkalischer Lösung das schon von Duden erhaltene Diamid. Ein von diesem Diamid hergestelltes Cinamyl-derivat bildet eine paraffinartige Masse die wohl krystallinisches Gefüge zeigt; jedoch nicht zu einem Krystallmehl durch Reinigen gebracht werden konnte. Die Versuche wurden hier nicht weiter fortgesetzt. Da es für die Reduktion der am Ende zu behandelnden Nitrosochloride vorteilhaft gewesen wäre, einen gechlorten Kohlenwasserstoff, der kathodischen Einwirkung zu unterziehen, wurde versucht, das ob seiner schweren Abspaltung von H Cl zum Gegenstand von mehr als 30 Patenten gewordene Pinenhydrochlorid zu reduzieren. Die Reduktion führte zu verhältnismässig geringen Mengen (zirka 10%) Camphen, die Temperatur musste möglichst hoch gehalten werden, da sonst das Ganze unangegriffen blieb. Da auf diese Art keine genügend starke Einwirkung erzielt wurde, versuchte man unter Zuhilfenahme des anodischen Sauerstoffes über intermediäre Oxydations-Produkte das Cl zu entfernen. Man arbeitete ohne Diafragma mit einem Elektroden-Verhältnis 1 : 10. Die Versuche ergaben als fassbares Hauptprodukt einzig *Borneol*, das aus dem stark verharzten Aetherrückstand herausgearbeitet werden konnte. Dass sich dies gebildet hatte, konnte schon während der Reduktion an dem bald auftretenden pfefferartigen Geruch erkannt werden.

4. Carvoxim.

Die Reduktion des *Limonennitrosochlorides* führte anfangs auf keine Weise zu sauerstofffreien Basen, man hatte Carvylamin oder Dicarvylamin erwartet. Um einen besseren Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde Carvoxim reduziert, da man in alkalischer Lösung mit einer Spaltung des Nitrosochlorides zu diesem Körper rechnete. Dabei zeigte sich bei den verschiedenen Reduktionsbedingungen ein sehr verschiedenes Bild des Reaktionsverlaufes. H_2SO_4 bewirkte eine Umlagerung von Oxim in Amidothymol.



Bei sehr verdünnter $^1/_{10}$ normal H_2SO_4 konnte überhaupt keine Reduktion erzielt werden, auch alkalische Salzsäure führte nur zu geringen Mengen einer Base, die als Dihydrocarvylamin anzusprechen war. Die grösste Menge des Oxims wurde verharzt, ein Teil blieb unangegriffen. Alkoholisch alkalische Kathodenlösung fürde wider Erwarten auch nur zu ganz geringen Mengen Base, daneben aber erhielt ich überraschenderweise als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 32 bis 40% *Dihydrocarvon* und in $^1/_{10}$% norma alkoholischer Kalilauge sogar 48 bis 55%. Das Dihydrocarvon wurde durch sein Semicarbazon agnosciert. Die Bildung des Dihydrocarvons lässt folgende Schlüsse zu:

Der Nächstliegende ist, dass eine Abspaltung der Oximgruppe stattgefunden hat:

$$C_{10}H_{14}NOH + H_2O = C_{10}H_{14}O + NH_2OH$$

und hierauf Reduktion der doppelten Bindung.

$$C_{10}H_{14}O + H_2 = C_{10}H_{16}O$$

Wenn diese Annahme richtig ist, wäre der Reduktionslauf einfach eine Reduktion des *Carvons* gewesen. Man nahm dies zuerst an und versuchte in Folge davon die Reduktion von Carvon, selbst in der Hoffnung, so eventuell eine gute Methode zur Dihydrocarvon Darstellung aus Carvon gefunden zu haben. Die Reduktion des Carvon lieferte jedoch kein Dihydrocarvon, sondern die wässrig-alkoholische Lösung liefert durchweg höher polymerisierte harzige Produkte, von denen aus dem Harze eines krystallinisch erhalten werden konnte, allerdings nur in geringen Mengen,

sodass eine weitere Untersuchung nicht gut möglich war. Der Körper schmolz bei 218—220°. Wallach hat Dihydrocarvon durch Oxydation des Dihydrocarveols mit Chromsäure gewonnen. Ebenso v. Baeyer. Wallach gelang es auch aus Carvon den Körper darzustellen. Teils aus den direkten Angaben der Ausbeute, teils aus den umständlichen Reinigungsverfahren ergibt sich, dass die von uns gefundene Methode viel einfacher ist. Auch weit bessere Ausbeute konnte ich aufweisen.

Die 90% ige alkoholisch-alkalische Lösung lieferte ebenfalls kein Dihydrocarvon, sondern 15—22% *Dicarvelone* und zwar sowohl aktives als inaktives. Diese sind von Wallach bei der Tetrahydro-carveoldarstellung gefunden worden und in den An. d. Chem. B. 279, S. 379 beschrieben. Nachher sei auf diese bei der Beschreibung der Carvonreduktion eingegangen. Mit dieser Tatsache konnte man die obigen Erklärungen des Reduktionsvorganges beim Oxim nicht mehr gut aufrecht erhalten, sondern man musste annehmen, dass zuerst eine Reduktion des *Carvoxims zu Dihydrocarvoxim* stattgefunden habe, und dann Abspaltung von NH_2OH. Da sich nun bei der Reduktion des Carvons, als auch bei der des Oxims gezeigt hatte, dass der Keton-Sauerstoff nicht reduziert wurde, sondern die doppelte Bindung Veranlassung gab zu den bimolekularen Carvelonen und dem jedenfalls noch höher molecularen Körper, so ist erwiesen, dass die doppelte Bindung im Carvonmolekül, welche der Ketogruppe benachbart liegt, am leichtesten Wasserstoff aufnimmt, während die an sich schon gegen reduzierende Einflüsse beständigere Ketogruppe als Oxim geschützt war. Demzufolge wurde versucht diese doppelte Bindung zu schützen und so zum noch nicht bekannten Carveol oder zur Sprengung der in der Seitenkette liegenden Doppelbindung zukommen. Daher wurde Carvon mit Bisulfitankettung als Dihydrocarvonsulfosaures Natrium reduziert; in saurer Lösung, da ja sonst sonst die Verbindung nicht beständig ist. Es konnte jedoch keine Reduktion herbeigeführt werden. Nachdem diese indirekte Methode, die leicht reduzierbare Stelle zu schützen, sodass die schwerer Reduzierbare in Angriff genommen

worden wäre, nicht anwendbar war, blieb noch ein zweiter und sogar aussichtsreicherer Weg offen. Man hätte die Schwefelwasserstoff-Verbindung des Carvons reduzieren können. Der Schwefelwasserstoff lagert sich an die Ketogruppe an und macht diesen Sauerstoff, der nun einerseits an den Wasserstoff, der mit dem Schwefel verbunden, andererseits nur noch mit einer Bindung am Kohlenstoff des Carvonringes hängt, beweglicher, da damit die Alkoholkonstellation schon geschaffen ist. So dürfte es möglich sein Carvon weitgehend zu reduzieren ohne den Körper höheren Temperaturen als 8—10° auszusetzen. Dieser Versuch wurde aber nicht unternommen, da ja die Reduktion des Carvons nur ein Nebenzweck zur Reaktionsaufklärung für das Carvoxim war und schon abseits des Themas lag.

Reduktion des Carvoxim = p. Menthadien 6,8 (9) Oxim 2.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials geschah nach dem einfachsten Verfahren, das gleichzeitig das Beste ist. 100,0 gr. Carvon werden in eine Lösung von 50,0 Hydroxylaminchlorhydrat in 400 ccm. Methylalkohol eingegossen und vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur vor Licht geschützt stehen gelassen. Dann wird mit der doppelten Menge Eiswasser versetzt und das ausgefallene Rohcarvoxim aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Reduktion des Carvoxims wurde in folgenden Kathodenlösungen vorgenommen.

S. I. Red. 1 und 2. Schwefelsauer 20,0 gr. Carvoxim wurden in 200 ccm. 60% wässriger Schwefelsäure eingetragen und diese Lösung in einer 250,0 ccm. fassenden Tonzelle reduziert.

Elektroden: Kathode: Bleischlange, von der 40 cm. als Kathode dienten, was gleich einer Kathodenfläche von 62,82 qcm. war.

Anode: Bleicylinder durchlocht aus zwei mm. dickem Werkblei mit 138 qcm. Anodenfläche.

Elektrolyten: Anolyt: 60% Schwefelsäure.

Katholyt: wie oben angegeben.

Stromverhältnisse. Theoretisch sind zur Reduktion des Oxims zum Amin nach der Formel vier Wasserstoffatomen nötig.

$$C_9 H_{16} C{:}N O H + 2 H_2 = C_9 H_{16} \overset{N}{C} H_2$$

Bei einem Molekulargewicht des Carvoxims von 165 sind auf 20 gr. $\frac{20 \times 4 \times 26{,}8}{165}$ Ampèrestunden nötig. Auf das Dihydrocarvylamin wobei noch eine Doppelbindung reduziert wird auf 165,0 gr. $3 H_2 = 6$ Farad. Man rechnete aber mit einer maximalen Stromausbeute von 50%, so wurde die doppelte Strommenge zugeführt.

Verlauf: Die Anfangskonzentration betrug 100 gr. Liter, die Stromkonzentration 0,025 Ampère Liter, die Stromdichte $\frac{5}{62{,}82}$ Ampère qcm. Davon wurden von dem erzeugten Wasserstoff nur anfangs beträchtlichere Mengen aufgenommen, aber schon nach kurzer Zeit nichts mehr. Dies liess darauf schliessen, dass keine bedeutende Menge Carvoxim reduziert worden war. Bei guter Kühlung erreichte die Temperatur im Kathodenraum nie mehr als 11°. Man nahm an, dass bei guter Kühlung die Säurewirkung nicht über die Reduktionswirkung die Oberhand gewinnen werde, wenn die Temperatur so niedrig gehalten wurde. Die Aufarbeitung des Materials zeigte, dass sich trotzdem 90% des Carvoxim zu Amidothymol umgelagert hatten und nur 5% eines basischen Produktes überging, dass den Sdp. des Dihydrocarvylamins zeigte. Zur Verarbeitung der Kathodenflüssigkeit sei kurz erwähnt: Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert. Der saure Aetherrückstand enthielt fast nur Harz. Dann wurde vorsichtig mit Soda ohne Erwärmen alkalisch gemacht und der alkalische Aetherauszug fraktioniert. Das Amidothymol erstarrte schon in der Vorlage und wurde durch seinen Smp. 173° identifiziert.

S. II. Red. 3 und 4. Um den Einfluss der Schwefelsäure zu verringern, wurde nun die Reduktion angesetzt gleich der Beschriebenen, jedoch mit nur 2% $H_2 SO_4$. Zu dem wurde nun die einfache Strommenge hindurchgeleitet.

Es fand weder eine Umlagerung noch eine nennenswerte Reduktion statt. Da fast kein Wasserstoff absorbiert wurde, brach man diese Versuche ab. Nachdem sich so gezeigt hatte, dass sich in schwefelsaurer Lösung nicht arbeiten lasse, ging man auch hier auf die alkalische Reduktion zurück.

S. III. Red. 5—8. 10,0 gr. Carvoxim wurden in 200 ccm. einer 4% igen Kalilauge gelösst. Das Carvoxim wurde zuerst in konzentrierter Lauge angerührt und gelöst, dann verdünnt. Auch die sonstigen Stromverhältnisse, Bleielektroden und zweifache Strommenge bei 12—14° Temperatur waren die gleichen.

Verlauf. Die anfangs gelbe Lösung absorbierte zuerst fast allen Wasserstoff der drei Ampère und hielt diese grosse Aufnahmefähigkeit der Lösung über eine Stunde an. So musste sich sicher ein Reduktionsprodukt gebildet haben. Die Aufarbeitung der Flüssigkeit ergab einen Hauptteil aus dem basischen Aetherauszug und einen geringen Teil nicht basischen Produktes. Gegen Ende der Reduktion hatte sich bei der langen Dauer ein deutlicher Amoniakgeruch bemerkbar gemacht, so dass man auch Nichtbasisches erwartet hatte. Dieser Teil ging bei der Vakuumdestillation sehr konstant bei 15 mm. Druck bei 105 bis 106° über, und hatte sehr deutlichen stark an Menthol erinnernden Geruch. Auf Grund von Sdp. und Geruch schloss man auf Dihydrocarvon. Um dies festzustellen, wurde das Destillat nach der bekannten Methode mit Semicarbazid behandelt und es bildete sich momentan sehr schön kristallisiertes *Semicarbozon*, das nach einmaligem Umkristallisieren den für *Dihydrocarvon* typischen Schmelzpunkt 189—191° zeigte. Somit konnte als erwiesen angesehen werden, dass sich die Reduktion nach der Gleichung vollzogen hatte:

$$C_9 H_{16} C{:}NOH + H_2 = C_9 H_{18} C{:}NOH$$

$$C_9 H_{18} C{:}NOH + H_2 O = C_9 H_{18} C{:}O + NH_2 OH.$$

Weiter wurde nun versucht den aus der alkalischen Ausätherung erhaltenen Teil zu identifizieren. Die Ausbeute daran war nicht gross. Die fraktionnierte Destillation ergab

bei 11 mm einen bei 134—136° übergehenden Teil, der in der Vorlage kristallisierte und als Carvoxim erkannt wurde.

Da das *Bihydrocarvon* als Hauptprodukt entstanden war, so beschäftigte man sich in der Folge mit der Ausarbeitung der Reduktion nach dieser Richtung hin. Man versuchte einenteils das Carvoxim vollständig zu reduzieren, anderenteils die stets in ziemlich reichem Masse stattfindende Polymerisation zu vermeiden, und so die Ausbeute an Bihydrocarvon zu verbessern. Zu dem Zwecke wurde eine Serie Reduktionen in folgender Lösung angesetzt:

S. IV. Red. 9 und 10. Zwecks vollständiger Reduktion musste mindestens die doppelte Strommenge hindurchgeleitet werden. Um dies genau zu ermitteln wurde bei geschlossenen Kathoden die Stromausbeute festgestellt; gearbeitet wurde in folgender Zusammenstellung:

Elektroden: Anode: durchlochtes Bleiblech 138 qcm. Anodenfläche.

Kathode: durchlochtes Bleiblech 64 qcm. Kathodenfläche spiralig aufgerollt.

Elektrolyten: Anodenflüssigkeit: 380 ccm. 4% Natronlauge.

Kathodenflüssigkeit: 5,0 Carvoxim wurden wie früher in 125 qcm. 12,5% iger Natronlauge gelöst und dann Wasser und Alkohol zu gleichen Teilen bis 125 qcm. zugegeben. Die Temperatur wurde durch Einstellen des Elektrolysiergefässes in Eiskochsalzlösung auf 15° gehalten. Ausserdem wurde bei der kleineren Apparatur, die zu dem durch Kühlschlange nicht gekühlt werden konnte, nur mit zwei Ampère gearbeitet.

Stromverhältnisse und Verlauf. Bei einer Stromkonzentration von $\frac{2 \times 1000}{125}$ Ampère Liter, $\frac{2}{64}$ Ampère qcm. Stromdichte und $\frac{5 \times 1000}{125}$ Anfangskonzentration wurde zuerst aller Wasserstoff verbraucht. Es zeigte sich erst nach einer Stunde eine stärkere Senkung der Kurve. Nach der Theorie benötigte man $\frac{5 \times 6 \times 26{,}8}{165}$ Ampèrestunden. Das sind 2×2

Farad = doppelte Strommenge für die Doppelbindung und zwei Farad für die nebenher verlaufende Reduktion des abgespaltenen Hydroxylamin. Demnach war nach $2^1/_2$ Stunden bereits die einfache Menge hindurch und tatsächlich konnte nach zwei Stunden keine grosse Wasserstoffaufnahme mehr konstatiert werden. Coulometer und aufgefangenes Wasserstoffgas hielten sich fast die Wage. Demnach konnte man für die folgenden Reduktionen sagen: Die doppelte Strommenge genügt, da bei weiterer Einwirkung, zwar noch Wasserstoff genommen werde, jedoch das Wenige, was einerseits reduziert würde, wird anderseits durch die längere Berührung mit Alkali verharzt.

S. V. Red. 11 und 12. Zur genauen Feststellung der prozentualen Dihydrocarvonausbeute wurde mit der eben ermittelten Strommenge reduziert wie folgt:

Elektroden: wie S. I. — IV., Kathode: Bleischlange wie S. I.

Elektrolyten: Anolyt: wie S. IV., Katholyt: 20,0 gr. Carvoxim wurden in 36,0 ccm. 25% iger Natronlauge und 100 qcm. Alkohol gelöst, dann Wasser in dünnem Strahle bis 220 qcm. beigegeben.

Stromverhältnisse und Verlauf. Beide wiesen gegen die vorhergehenden keine Besonderheiten auf. Die Kathodenflüssigkeit, welche etwas gelb gefärbt war, wurde ausgeäthert, zuerst alkalisch, dann sauer. Aus dem alkalischen Aetherauszug von 40 gr. konnten 14 gr. Dihydrocarvon gewonnen werden, demnach nach den entsprechenden Molekulargewichten: 165,152 = 35%, wenn in Betracht gezogen wird, dass 5,2 gr. Carvoxim zurückerhalten wurde. Die Vakuumdestillation zeigte folgendes Bild:

Bad T	Vakuum T	mm	Bemerkungen	
110°	99°	14	1 Tropfen	ca. 10 Tropfen
114°	101°	14	Beginn der Destillation	
119°	105°	$13^1/_2$	Regelmässige Destille	Dihydrocarvoxim 14,0 gr.
121°	106°	$13^1/_2$	„ „	
138°	107°	$13^1/_2$	Spärliche Destillation	Nachlauf 2,4 gr. u. 5,9 gr. Rückstand
	108°			

Die alkalische Ausätherung enthielt dieses Mal bedeutend weniger Substanz und zwar nach der Tafel.

Bad T	Vakuum T	mm	Bemerkungen
124°	116°	12	1 Tropfen Vorlauf 1 gr.
	132°	12	
	135°	12	Regelmässige Destille Carvoxin 5,2 gr.
	136°	12	
142°	144°	12	Nachlauf — 1,8 gr., 3,5 gr. Harz

Um die Harzbildung und die immer noch etwas stattfindende Polymerisation eventuell noch mehr zusammenzudrängen, wurde noch eine Serie mit drei Reduktionen à 20 gr. angesetzt.

S. VI. Red 13—15. Dabei wurde in allen Verfahren wie in S. V. nur wurde in stark methylalkoholischer Lösung gearbeitet und mit nur $^1/_{10}$ Normalkalilauge. Es seien hier nur kurz die Elektrodenflüssigkeiten angeführt und zwar:

Anolyt: 380 ccm. $^1/_{10}$ Normal Methyalkoholische Kalilauge mit 80% Alkohol.

Katholyt: 220 ccm. der gleichen Lauge, in der 20,0 gr. Carvoxim kalt gelöst waren. Die Aufarbeitung ergab jedoch 31,8% Dihydrocarvon, das bei $12^1/_2$ mm. bei 104 bis $104^1/_2°$ erhalten wurde und nur 8,7 gr. Aetherrückstand aus alkalischer Ausätherung. So dürfte die Carvoximreduktion nach Serie V mit der Abänderung in Bezug auf Alkalikonzentration nach Serie VI als Norm gelten.

Versuche in analoger Weise angestellt in essigsaurer Lösung und solche mit Natriumacetat als Elektrolyten lieferten qualitativ das gleiche Resultat, quantitativ blieben sie stark hinter der Methode S. V. zurück. Das gleiche gilt von Reduktionen mit Quecksilberkathoden, auch hier gelingt die Reduktion, jedoch muss mehr Alkali angewandt werden. An Kupferkathoden konnten keine nennenswerten Reduktionsprodukte erhalten werden.

5. Reduktion des Carvons = p. Menthadien 6,8 (9).

Wie bei der soeben angeführten Arbeitsmethode des Carvoxims erwähnt wurde, blieb dort die Frage offen, ob die Abspaltung der Oximgruppe vor der nach Sprengung der Doppelbindung vor sich gegangen war. Ist das Bihydrocarvon durch Reduktion des zerlegten Oxims entstanden, so musste sich Carvon allein auch zu Bihydrocarvon reduzieren lassen, vielleicht sogar mit noch besserer Ausbeute. Daher wurde nun Carvon reduziert, und zwar sowohl infolge seiner geringen Löslichkeit in verdünntem Alkohol als auch auf Grund der Erfahrungen beim Carvoxim in nachstehender Weise.

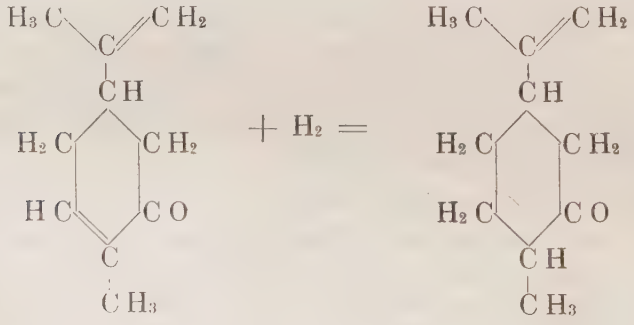
S. I. Red. 1—3. *Elektrolyten:* Anolyt: Normalmethyl alkoholische Kalilauge mit 90% Alkohol.

Katholyt: 220 ccm. $^1/_{10}$ normal methylalkoholische Kalilauge, in der 20,0 gr. Carvon gelöst waren.

Elektroden: Anode: durchlochter Blechmantel, 138 qcm. Anodenfläche, von 3 mm. Dicke.

Kathode: Bleischlange mit 62,82 qcm. wirksamer Kathodenfläche.

Stromverhältnisse. Um von Carvon zum Dihydrocarvon zu gelangen, sind, wie die Formel angibt, nur H_2 nötig.



Nach der Gleichung bedarf es für 20 gr. Carvon $\frac{20 \times 26{,}8 \times 2}{150}$ Ampèrestunden bei einfacher Strommenge. Da die Stromausbeute bei alkoholischer Lösung und schwer reduzierbaren Substanzen äusserst selten 50% übersteigt, wandte

man sofort 17,00 Ampèrestunden an. Die Stromverhältnisse gestalteten sich demgemäss bei 2,5 Ampèrestromstärke und 10,7 Voltspannung so, dass bei wieder $\frac{20 \times 1000}{220}$ gr. Liter Anfangskonzentration $\frac{2{,}5 \times 100}{100}$ Ampère Liter Stromkonzentration $\frac{2{,}5}{62{,}82}$ Stromdichte vorhanden war. Die Temperatur wurde um alle Bedingungen möglichst gleich der Carvoximreduktion zu halten, damit nicht anderes Resultat auf andere Bedingungen zurückzuführen wäre, bei 12—14° gelassen. In der ersten halben Stunde wurde fast aller Wasserstoff verbraucht, dann setzte stärkere Wasserstoffentwicklung ein, die schnell anwuchs. Nach Unterbrechen des Stromes wurde die Kathodenflüssigkeit sofort aufgearbeitet. Diese hatte sich während der starken H_2 Aufnahme zuerst rötlich gefärbt, wurde dann im weiteren Verlaufe violettblau und aus der bisher homogenen Flüssigkeit schieden sich zahlreiche Oeltropfen ab, die an sich farblos in der violetten Lösung schwammen. Sie hatten zuerst das gleiche spezifische Gewicht, sanken dann aber allmählich unter, indem sich am Boden ein Gemisch aus Oel und aus dem Oel entstehender Kristallbrei absonderte. Auch die ganze Kathodenschlange belud sich ganz stachelig mit den wohl ausgebildeten Kristallen. Da man der Ansicht war, es mit einem Zwischenprodukte zu tun zu haben, so wurde, obwohl noch nicht die erforderliche Strommenge verbraucht war, die Reduktion unterbrochen. Die Kathodenlösung wurde in eine flache Porzellanschale ausgegossen und der Methylalkohol bei möglichst niederer Temperatur zum grössten Teile verjagt. Dabei lösten sich die Kristalle, beim Erkalten krystallisierte das gallertartige am Boden sich ausgeschiedene Oel, das mittelst Scheidetrichter von der überstehenden Lösung getrennt wurde. Das Oel erstarrte in der Kälte zu Krystallen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren vollständig rein waren. Sie bildeten schöne Krystallnadeln, die bei 110° zu schmelzen begannen, aber erst bei 128° vollständig geschmolzen waren. Man glaubte es daher mit mehreren Körpern zu tun zu haben. Daher wurde aus

kochendem Alkohol fraktioniert krystallisiert. Die erste Fraktion, d. h. die Krystalle, welche sich ausgeschieden hatten bis die Lösung auf Zimmertemperatur innerhalb zwei Stunden abgekühl war, wurden abgesaugt. Die Lösung nun langsam auf das halbe Volumen eingeengt. Die sich bis dahin abgeschiedenen Krystalle wieder abgesaugt und dann die Krystalle, die sich nun beim weiteren Verdunsten bis auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volumes ausgeschieden hatten, abermals gesammelt.
Fraktion 1 zeigte nun den Schmelzpunkt 148° und betrug 5,1 gr.
Fraktion 2 zeigte nun den Schmelzpunkt 119 - 120° und ergab 6,6 gr.

Die Zwischenfraktion bestand aus einem Gemisch der beiden Körper, die man nun um zu prüfen, ob eine Aldehyd resp. hier Kettogruppe vorhandensei, mit Semicarbazid behandelte. Es reagierten beide. Diese Gruppe war somit scheinbar nicht angegriffen worden. So musste die Reaktion, die zu dem neuen Körper führte, an einer der doppelten Bindung vor sich gegangen sein. Die Schmelzpunkte stimmten nun vollständig mit den für die *α Dicarvelone* gefundenen überein. Die nun dagestellten Oxime bestätigten mit ihren Smp. 223° und287° (nach Wallach) diese Ansicht. In der Literatur war nun kein Semicarbazon dieser Verbindungen angegeben, daher seien über sie kurz die von uns gemachten Daten angeführt. Es sind dies schön krystallisierende Verbindungen, in Alkohol leicht, etwas weniger leicht in Aether, nicht im Wasser lösliche Verbindungen.
Das aktive *α* Dicarvelonsemicarbazon hatte den Smp. 239°.
Das inaktive *α* Dicarvelonsemicarbazon hatte den Smp. 204—205°

Kann man die Carvelone als Zwischenprodukt vom Carvon zum Dihydrocarvon auffassen, so mussten sich die Carvelone weiter zu Dihydrocarvon eventuell Tetrahydrocarvon reduzieren lassen. Daher wurden die beiden Carvelone wieder wie zuerst das Carvon in Lösung gebracht und reduziert.

S. II. Red. 5 und 6. Alle Angaben hierfür sind gleich den von Red. 1—3.

Verlauf. Die Wasserstoffaufnahme war eine geringe und nachdem die nötige Zeit verflossen, erhielt man aus der aufgearbeiteten Kathodenflüssigkeit geringe Mengen des Carvelons zurück. Das andere war verharzte, nicht destillierbare Substanz. Aus dieser colophoniumartigen Masse mit glasigem Bruch konnte aus der Benzollösung durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol ein bei 217—219° schmelzender Körper erhalten werden. Infolge der geringen Menge war es nicht möglich ihn näher zu untersuchen, aber möglicherweise stellt er ein Tri - oder höher molekulares Gefüge aus Carvonmolekülen dar. Bei den in S. I. und II. benutzten Bedingungen war die Reduktion des Carvons zum Dihydrocarvon nicht möglich. Um die elektrochemische Reduktionswirkung zu verstärken blieben nur höhere Temperatur und eventuell Quecksilberkathoden.

S. III. Red. 7 und 8. Quecksilberkathoden führten, wie kurz erwähnt sei, zu keinem weiteren Reduktionsprodukt.

S. IV. Red. 8—11. Höhere Temperatur lieferte ganz geringe Mengen Dihydrocarvon, das mit Semicarbazid reagierte. Die Hauptmenge war jedoch wieder das oben erwähnte Harz. Somit kann aus Carvon Dihydrocarvon nicht mit guten Ausbeuten elektrochemisch reduziert werden, jedoch liefert es *Dicarvelone*, sowohl viel reicher als auch viel reiner als das rein chemische Verfahren.

B. Reduktion von Nitrosochloriden.

Die Reduktion von Nitrosochloriden des Limonens, und Pinens, sowie des Bisnitrits des Phellandrens bot, da es sich bei diesen um Körper handelt, die nicht der Campher-gruppe angehören, und somit deren Festigkeit nicht teilen, manche Schwierigkeiten. Sowohl die Herstellung so grosser Mengen Ausgangsmaterial als auch die Schwerlöslichkeit in den meisten brauchbaren Lösungsmitteln, erschweren zudem noch weiter die Arbeit.

l Limonen-bis-Nitrosochlorid + l. p-Menthadien-bis-Nitrosochlorid.

Was den chemischen Charakter der Nitrosochloride anbelangt, so betrachtet Semmler und damit auch Bartel dieselben nach ihren Verseifungsprodukten als Ester, andererseits fasst man sie nur als HCl-Additionsprodukte der Oxime auf. Von den Oximen haben wir gesehen, dass sie sich besonders gut in schwefelsaurer Lösung, aber auch bei alkalisch-alkoholischer Elektrolyten zu Aminen reduzieren lassen. Was das Chlor betrifft, so stand zu erwarten, dass es sich in alkalischer und auch in ameisensaurer und essigsaurer Lösung, bei dem entsprechenden Alkali-Zusatz, da die Kathode stets mit den alkalischen H und K, resp. Na. Ionen umhüllt ist, abspalten werde. Ob die freie Valenz sich mit H sättigen werde, ob es zu einer weiteren Doppelbindung kommen werde, (im Ring oder zwischen den beiden Molekülen), das musste der Versuch zeigen. Die Reduktion des *Pinenhydrochlorides*, die um einen Einblick in das Verhalten des Chlors zu ermöglichen ausgeführt wurde, hatte in *der* Hinsicht wenig Positives ergeben. Beim Limonennitrosochlorid erwartete man im äussersten Falle Carvylamin und Dicarvylamin, oder die Base, die von Goldschmidt und Leukart erhalten und als Carvylamin angesprochen worden war. Von Wallach wurde sie als Hydrocarvylamin betrachtet, welche Annahme von Goldschmidt abermals widerlegt wurde. Die Reduktion verlief aber anders. Nach diesen Voraussetzungen hätten folgende Reaktionen vor sich gehen müssen:

1. Verseifung resp. Abspaltung der Salzsäure, unter Bildung von Carvoxim und gechlorttem Oxim.

$$(C_{10}H_{16}NOCl)_2 \rightarrow C_{10}H_{14}NOH + C_{10}H_{15}NOHCl$$

2. Reduktion des gechlorten Oxims und Hydration des Carvoxims.

$$C_{10}H_{14}NOH + C_{10}H_{15}NOHCl \rightarrow (C_{10}H_{16}NOH)_2$$

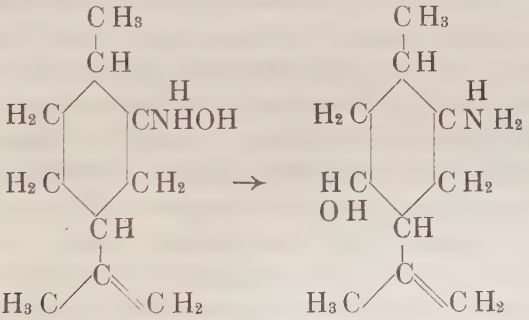
3. Oximreduktion.

$$C_{10}H_{16}NOH + 4H = C_{10}H_{17}NH_2 + H_2O$$

Ob 2. oder 3. zuerst vor sich gegangen wäre, hätten Zwischenprodukte beweisen müssen. An Stelle von alldem wurde ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$ erhalten.

Daher war folgendes möglich:

Es konnten entstanden sein ein Dihydrooxycarvylamin nach der Ueberlegung, dass zuerst durch das Alkali an der Kathode eine reguläre Carvoximspaltung nebst nachfolgender Hydrierung und Reduktion und hierauf Umlagerung zu einem Dihydroxycarvylamin stattgefunden hatte. Die erwähnte Umlagerung eines entstandenen Hydroxylamins hat Elbs beim Nitrobenzol beobachtet; Gattermann behauptet sie als Zwischenproduktt in der 1,4 Stellung der Nitrotoluol. Wenn auch beides aromatische Verbindungen sind, so wäre der Fall doch auch hier möglich, da über das Verhalten der Terperne bei der elektrochemischen Behandlung nach dieser oder jener Seite noch nichts bekannt ist.



Auch die Hydrierung des Carvoxims zu Dihydrocarvoxim wäre möglich

$$C_{10}H_{14}NOH + H_2 = C_{10}H_{16}NOH$$
$$C_{10}H_{16}NOH + H_2O = C_{10}H_{16}O + NH_2ON$$

Dann hätte aber nach der Carvoximreduktion Dihydrocarvon entstehen müssen.

Der nächstliegende Fall ist nun, dass sich die bimolekulare Form des 1—Limonen—bis—Nitrosochlorids bei den beobachteten Vorsichtsmassregeln erhalten habe und unter Wechsel der Bindung ein Dihydrohydroxylaminderivat ent-

standen sei. Diese Behauptung würde ihre Begründung finden in folgenden Ueberlegungen und Beweisen. Es hat sich bereits ein Dioxim, nämlich das Glyoxim, reduzieren lassen nach der Formel:

$$\begin{matrix} CH{:}NOH \\ \| \\ CH{:}NOH \end{matrix} + {}_2H_2 = \begin{matrix} CH_2 - NHOH \\ | \\ CH_2 - NHOH \end{matrix}$$

Ich will auszugsweise nach den im Bd. 35, S. 1510 der Berichte das für Glyoxim Gefundene hier anfügen, da sich ganz gleiche Wahrnehmungen auch bei dem Nitrosochlorid machen liessen. Die bei der Reduktion des Glyoxims erhaltene Base zersetzte sich unter NH_3 Entwickelung, reduzierte Fehlingsche Lösung schwach, amoniakalische Silberlösung kräftig. Mit mineralischer Säure angesäuert, tritt beim Erwärmen teilweise Zersetzung ein. Der Körper hatte die empirische Zusammensetzung $C_2 H_8 O_2 H_2$. Die Weiterreduktion lieferte kein Diamin, sondern nur NH_3 und einen Körper $C_2 H_4 O_2$, demnach einen Aldehyd. Alles dies vom Glyoxim Gesagte traf auch bei dem Limonen Nitrosochlorid zu; NH_3 Entwickelung, gleiche Reaktion mit Fehlingscher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung. Letzteres unter schöner Spiegelbildung. Weiterreduktion hatte ebenfalls starke NH_3 Abspaltung zu Folge unter Bildung eines Körpers, der keinen N mehr enthält und mit Semicarbazid einen festen Körper vom Smp. 156° ergab. Die empirische Formel des tatsächlich erhaltenen Körpers war nach der Analyse $C_{10} H_{17} NO$ und die Molekulargewichbestimmung zeigte, dass der Körper bimolekular war. Demnach lag eine dem Glyoxim analoge Verbindung $(C_{10} H_{17} NO)_2$ vor. Die andere Auslegung, Bildung eines Amidooxykörpers war somit nicht mehr angängig. Die OH Gruppe wurde noch durch Darstellung von Benzyl- und Acetylestern nachgewiesen. Auch ein Kondensationspunkt vom m-Nitrobenzaldehyd mit dem Körper wurde erhalten, welches zur weiteren Stütze der Hydroxylamin-Formel diente. Die Reduktion mit essigsaurem Kaliumacetat als Elektrolyten führte ausser dem angeführten Hauptprodukte auch zu einer Neben-Reaktion, nämlich zur Bildung von Essigäther.

$$CH_3COONa + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + NaOH$$

Der Erste wurde isoliert und durch Sdp. und Geruch identifiziert. Was die Reduktion in rein elektrochemischer Hinsicht auf Grund der Tabellen und Kurven betrifft, so sei auf die angeführten Tafeln verwiesen. Einzig der Versuch No. 11 a und b, welcher angestellt worden war um besonders die elektrochemische Seite genauestens zu berücksichtigen, soll in Bezug auf

1) maximale Stromstärke,
2) Reaktionsgeschwindigkeit,
3) Stromausbeute

betrachtet werden.

ad 1. Diese Bestimmung hatte den Zweck festzustellen, bei welcher Ampère und Spannungshöhe der stärkste Reduktionsverlauf vor sich ging. Die aus der Eintragungstafel konstruierte Tafel II A zeigte bei Selbstregulierung des Stromes einen Kulminationspunkt in den Ordinaten und Abscissen und die Fixierung dieses Punktes in Volt und Ampère ist die Zahl für maximale Stromstärke.

ad 2. Der Versuch 11a begann mit 2,5 Amp. und 1,1 Volt und erreichte nach 1½ Stunden mit 8 Amp. und 4,2 Volt die Maximale; um von dieser dann nach 2½ Stunden auf 2,5 Amp. und 2,57 Volt zu sinken, wo der Versuch abgebrochen wurde.

ad 3. Diese zeigt nach der ersten Viertelstunde 46%, erreichte in der nächsten mit 50% ihr Maximum, um dann nach einer Stunde auf 25% zu fallen bis mit den Zahlen von 0,7 resp. 0,89% der Abbruch der Reduktion angezeigt erschienen. Die Kurve des H_2 Verbrauchs zeigt nach 105 Minuten eine grosse Divergenz vom Stromdurchgang, so dass, da die Temperatur stark gestiegen war, ein starker Wasserstrom durch die Kühlschlange geschickt wurde, worauf der Stromdurchgang entsprechend der Abkühlung sank. Die Stromausbeute konnte aber nicht mehr hinaufgesetzt werden.

Reduktion des l Limonenbisnitrosochlorid d. i. l. p. Menthadien-Nitrosochlorid.

Ehe man auf diese eingeht, möge vorher noch Einiges zur Darstellung des Ausgangsproduktes gesagt werden. Die Darstellung des Limonenbisnitrosochlorids geschah zuerst nach dem von Wallach angegebenen Verfahren. Die erste Menge wurde mit käuflichem Amylnitrit und mit l Limonen das von Schimmel & Co. bezogen war und als Abfallsprodukt bei der Darstellung von terpenfreien Kümmelöles gewonnen wird, hergestellt. Die Darstellung musste in verhältnismässig kleinen Mengen vor sich gehen, da die Umsetzung einen so hohen calorischen exothermen Vorgang darstellt, dass er bei grösseren Mengen nicht möglich ist, das Reaktionsgemisch so weit abgekühlt zu halten, dass der grösste Teil des Chlorides sich nicht zersetzt. Es wurde eine Ausbeute von 28% ermittelt.

Die zweite und grösste Menge wurde mit Aethylnitrit dargestellt und in wechselnden Ausbeuten je nach Kühlung und langsamen Eintragen der Salzsäure. Die Ausbeuten betrugen 35 bis 50%. Ferner wurde ein Versuch unternommen Limonennitrosochlorid nach einem anderen Verfahren herzustellen und die Herstellung des Aethylnitrits zu umgehen. Limonen wurde wie oben stets zuerst mit gleichen Mengen Aether und halb soviel Eisessig gemischt, dann nicht Aethylnitrit und Salzsäure flüssig beigegeben, sondern gasförmig aus einem Aparate eingeleitet, ähnlich dem, der zur Aethylnitrit-Darstellung gedient hatte. Es wurde also nicht Aethylnitrit und Salzsäure flüssig dem verdünnten Limonen zugegeben, sondern ein Gas von NO_2 und HCl in die Lösung eingeleitet. Das Verfahren war folgendes:

In eine Absaugflasche wurde etwas mehr als die berechnete Menge Kochsalz gegeben und dieses mit konzentrierter roher Salzsäure zu einem dünnen Brei angerieben. Durch einen zweifach durchbohrten Kork, der gegen die Angriffe der oxydierenden Gase mit Siegellack oder Paraffin geschützt ist, gehen zwei Tropftrichter, der eine enthält konc. Na NO_2 Lösung, der andere konc. H_2SO_4. Das Ansatzstück ist mit einer Waschflasche verbunden und an die

Waschflasche schliesst sich das Einleitungsrohr an. Man lässt nun durch die Tropftrichter Säure und Nitrit zutropfen; das entweichende Gasgemisch wird in der Waschflasche, die leer ist und nur als Kühler dient, gekühlt und von der verdünnten Lösung absorbiert. Als Absorbtionsgefäss dient ein Messcylinder oder ein Merk'sches Aetzkaliglas. Nach der angegebenen Methode ist zu achten, dass kein Ueberschuss an H Cl Gas sich im Absorbtionsgefäss ansammelt demzufolge ist die Tropfenmenge, welche man zufliessen lässt im Verhältnis $2 : 3 = H_2 SO_4 : Na NO_2$ zu wählen. Ob man richtige Mengen zufliessen lässt, kann man kolometrisch erkennen an der Lösung. Die Lösung ist anfangs farblos, wird hellgrün und muss hierauf einen keinen Umschlag in ein helles Blaugrün zeigen, so lange diese Färbung besteht ist das Gasgemisch für die NOCl Bildung recht, ein Umschlag ins bräunliche zeigt Ueberschuss an Nitrosem, ein Umschlag in tiefes Grün ein Zuviel an HCl Gas an. Letzterer ist gefährlicher für die Ausbeute, da dann das gleiche stattfindet wie nach der Wallach'schen Methode, bei Ueberschuss HCl. Es scheidet sich dann nur grünes Oel ab und fast kein festes Chlorid. Es tritt bei Ueberschuss an Salzsäure starkes Erwärmen ein und die schon krystallinische Masse zersetzt sich unter Aufschäumen zu dem gefürchteten dicken Oel. Was die Temperatur anbelangt, so wurde eine Messung im Entwicklungsgefäss, in der Kühlflasche und im Absorbtionsgefäss vorgenommen. Bei einem sehr guten Reaktionsverlauf wurde gefunden, im Entwicklungsgefäss $+26°$ in der Kühlflasche $+4°$ und im Absorbtionsgefäss $-13°$. Die Eiskochsalzmischungen zum Kühlen zeigten $-18°$. Wenn man auf die Methode eingearbeitet ist, geht die Herstellung von gleichen Mengen Nitrosochlorid viel schneller als nach anderer Methoden, abgesehen davon, dass man viel grössere Mengen auf einmal herstellen kann, da man bequem mit 50 gr. und mehr zu arbeiten vermag. Ein Hauptvorzug ist jedenfalls auch, dass das Reaktionsgemisch ohne Wasser bleibt und damit die verseifende und invertierende Wirkung der HCl nicht so eintreteen kann. Man erzielte auf diese Weise bis zu 92% Ausbeute auf das angewandte Pinen berechnet.

Die Reduktion des Körpers wurde, ohne Berücksichbtigung dass er aus $\alpha+\beta$ Verbindung besteht wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, zuerst in ameisensaurer, dann essigsaurer und schliesslich in schwefelsaurer Lösung vorgenommen und da je an Blei- und Cu-Kathoden und zwar offen zur Herstellung von Reduktionsmaterial und bei geschlossenem Kathodenraum zur Beobachtung der elektrochemischen Seite. Durch diese Variationen wurden sehr viele Reduktionen nötig.

Raumhalber sei auch hier als typisch die Reduktion No. 11 angeführt:

Elektroden: Bleianode: durchlochtes Blech 10 cm. 24 cm. = 210 cm^2 benutzte Fläche.

Bleikathode: Bleischlange 47 cm. lang 15 mm. Durchmesser 62,83 cm^2.

Elektrolyten: Anolyt: 3,5 Mol. $KC_2H_3O_2$ und 2% Essigsäure, 320 cm^3 Flüssigkeit.

Katholyt: 3,5 Mol. $KC_2H_3O_4$ und 2% Essigsäure dazu eine erwärmte Lösung von 100 cm^3 Alkohol mit 10% Nitrosochlorid, sohin 130 cm^2 Kathodenflüssigkeit, demnach Elektrolyt zu Elektrode ca. 2 : 1.

Temperatur: von Zimmertemperatur bis 60 resp. 64° nach 105 Minuten bis wieder herab auf 42°.

Dauer: 2¾ Stunden.

Verlauf: Bei einer Zeitdauer von 165 Minuten zeigte sich eine anfängliche Klemmenspannung von 1,1 Volt, die über 4,2 Volt wieder gegen Schluss der Reaktion auf 2,57 Volt sank. Daraus ist anzunehmen, da ja die Ampèrezahl 2,5 anfangs und am Schlusse gleich war, dass das Nitrosochlorid ein besserer Depolarisator ist als das reduzierte Produkt. Da aber die höhere Spannung am Schlusse auch davon herführen konnte, dass infolge Veresterung der Essigsäure der innere Widerstand grösser geworden war, wurde beim nächsten Versuche ein grosser Ueberschuss an Essigsäure angewandt. Um zu starkes Erwärmen zu vermeiden musste gut gekühlt werden. Hatte man bei den Oximen nur 22% maximaler Stromausbeute verzeichnen können, so hatte schon die bereits vorliegende Glyoximreduktion erkennen lassen,

dass die Nitrosochloride doch etwas bessere Depolisatoren seien als die Monoxime.

Reduktion No. 12.

Elektroden: wie No. 11.

Elektrolyten: 3,5 Mol. $KC_2H_3O_4$ 70,0 Essigsäure, Wasser ad. 350,0 Anolyt und 3,5 Mol. $KC_2H_3O_2$ 26 Essigsäure und 100 cm^3 einer 10% Lösung wie Versuch 11.

Verlauf: Bei sonst gleicher Abwicklung wurde besonders die Voltzahl sehr genau registriert und gefunden bei ebenfalls 1,0 Volt am Anfang und 2,5 Ampère war nach 165 Minuten ein Stromdurchgang von 3,2 Ampère bei 2,9 Volt und als man zum Vergleich auf 2,5 Ampère einstellte, ergab sich 2,4 Volt. Also wenn auch das Mehr an Essigsäure die Leitfähigkeit hinaufsetzte, so konnte man doch die Differenz von 1,3 Volt nicht beseitigen und somit hatte also der reduzierte Körper weniger Leitfähigkeit als das Nitrosochlorid. Dies ist durch die Elimination des Chlor erklärlich, da ja Halogenisierung die Leitfähigkeit eines Körpers erhöht, man braucht nur an die Chloressigsäuren zu denken. Dadurch dass Chlor nach der Anode abgewandert war, waren Verarmungserscheinungen an der Kathode entstanden. Ausbeute ca. 30% der nachher angeführten Körper. Die abgespaltene Salzsäure wurde an der Anode zu Cl_2 oxydiert, wesshalb die Reduktion nur unter dem Abzug auszuführen ist.

Reduktion No. 37 Red. in Ameisensaurer Lösung. Diese wurde analog der Reduktion 12 ausgeführt und gleiche Resultate erhalten.

Behandeln des Reduktionsproduktes: Die Kathodenflüssigkeit wird in einem Kolben gegossen und, nachdem vorher mit Soda übersättigt ist, das Oel mittelst Wasserdampf abgeblasen, wobei die verharzten und stark gefärbten Substanzen zurückbleiben. Das übergangenen, fast farblose Oel hat fast das gleiche spez. Gewicht als Wasser, sinkt demzufolge, wenn das Wasser etwas alkoholhaltig ist, unter. Man nimmt es in Aether auf, wäscht den Aether zwei- bis dreimal mit Wasser und trocknet mit Pottasche.

Hierauf filtriert man vom Trockenmittel, dampft den Aether ab und fraktioniert im Vakuum. Dabei wurde das

ausgeätherte Produkt in drei Fraktionen zerlegt. Ein Vorlauf, der bei 121 bis 125 begann und bei 127° in eine regelmässigere Destillation überging, wurde, da er in ganz geringen Mengen vorhanden, verworfen. Von 127—129° ging ein Fünftel des erhaltenen Produktes über, das ein helles etwas kümmelarit riechendes Oel darstellte. Als dritte Fraktion folgte nun von 134—150° ein schweres gelbes, in der Kälte kaum fliessendes Oel, das ebenfalls einen eigentümlichen Geruch besass. Der Rückstand im Kolben bestand aus wenigem verharzten Oel. Die Untersuchung der ersten Fraktion, das ist der bei 11 mm. bis 127° übergehende Teil, ergab einen ganz geringen Gehalt an Stickstoff, so dass die Vermutung nahe lag der Sticksoff sei nur auf verunreinigende Agentien zurückzuführen. Eine zweimal wiederholte Fraktion führte nun zu einem ziemlich konstant bei 118° und bei 9 mm. übergehenden, vollständig farblosen Körper, der sich frei von Stickstoff erwies. Es lag somit der Gedanke nahe, dass aus dem Limonen-Nitrosochlorid durch NH_2OH Abspaltung und Reduktion desselben, was der NH_3 Geruch sowohl bei der Reduktion als auch bei der Wasserdampfdestillation bewies, sich ein Keton gebildet habe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ also des Carvons. Eine Analyse gab jedoch nur eine Uebereinstimmung mit der Formel in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt. Die geringe Menge der Substanz erlaubte nur die Darstellung eines Semicarbazones vom Schmelzpunkt 156°. Da das Verhalten dieses Körpers einen Beweis für zu starke Reduktion gab, und ich bei weiteren Reduktionen hoffen konnte die Bildung dieses Körpers zu beseitigen, so wurde er nicht weiter behandelt. Es gelang tatsächlich durch geeignete Massnahmen bei der Reduktion später seine Bildung fast ganz hinten anzuhalten. Was die zweite Fraktion betrifft, so schien der Teil des bei 145—150° übergehenden Körpers schon des weiten Gradintervalles nicht einheitlich, zudem sich nach längerem Stehen im Eisschrank das Oel allmählich mit langen farblosen Krystallnadeln durchsetzte. Zu deren Entfernung wurde auf einem Platinconus abgesaugt und nach zweimaligem Umkrystallisieren konnten dieselben durch den Schmelzpunkt als *Acetyl-*

carvoxim erkannt werden. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali konnte ich dann auch Carvoxim vom Smp. 71,0 erhalten.

Um ganz sicher zu gehen, wurde nun nach einem von *Emmerich* [1]) angegebenen Verfahren *Acetylcarvoxim* dargestellt, indem man 10 gr. Carvoxim mit 29 gr. Essigsäureanhydrid 3/4 Stunden lang kochte und dann fraktionierte. Es ging das Aetylcarvoxim bei 10 mm² bei 146 bis 148° über und erstarrte über Nacht, es zeigte den Smp. 61°, den auch das von mir isolierte aufwies. *Goldschmidt* führt ein Acetylcarvoxim an, das öliger Natur ist, sowohl Emmerich als ich haben jedoch nur festes Acetat erhalten. Die Verunreinigung mit Carvoximacetat war somit nachgewiesen. Da jedoch das Fraktionsprodukt schon bei 134° überzugehen begann, waren auch noch andere Verunreinigungen wahrscheinlich. Da Limonennitrosochlorid in Carvoxim leicht gespalten wird, so lag die Verunreinigung mit diesem Körper nahe. Nun war in der Literatur nur der Smp. aber kein Sdp. des Carvoxims (im Vakuum fraktioniert) angegeben; bei einer Versuchsdestillation ging es konstant bei 12 mm. bei 136° über. Somit war die Verunreinigung mit diesem Körper jedenfalls vorhanden. Bei einem Versuch, etwas Carvoxim in meinem neuen Körper zu lösen, krystallisierte dieses nicht aus, sondern der Körper wirkte als Lösungsmittel. Um diese beiden Verunreinigungen zu entfernen, wurde nach verschiedenen Versuchen folgendes Verfahren angewandt. Das ausgeätherte Rohprodukt wurde mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade eine 1/2 Stunde erwärmt zur Verseifung des Carvoximacetates und nachdem sich nun noch Carvoxim allein als Verunreinigung zeigte, wurde versucht, ob dieses sich nicht durch Wasserdampf entfernen liess. Eine Probe mit reinem Carvoxim zeigte, dass bei mässiger Wasserdampfdestillation nur Spuren von Carvoxim übergingen, somit wurde die Trennung mittels Wasserdampf vorgenommen. Der neue Körper geht mit den Wasserdämpfen über, Carvoxim nicht. Der Körper, die nun entfernt waren, hatten zwar sehr bedeu-

[1]) Emmerich, Dissertation, Basel, 1909.

tenden Substanzverlust zu Folge gehabt, aber der gereinigte Körper hatte nun einen konstanten Sdp. von 149 bis 150° bei 12 mm. oder 146 bis 147 bei 9 mm. Zur Aufklärung der Konstitution dieses Körpers wurde derselbe zunächst analysiert. Analyse I 0,2326 gr. Substanz lieferten 0,2078 H^2O und 0,5910 CO_2, daraus ergab sich ein Gehalt von 69,17% C und 10,08% H. 0,2785 gr. Substanz lieferten 19,2 cm^3 bei 754 mm^2 Barom., sohin 7,97% N. Demnach

69,17 % G
10,08 % H
7,97 % N
87,22 % und sohin
12,78 % O

Eine andere Bestimmung mit nochmals destilliertem Körper ergab:

71,21 % C	berechnet C	71,85
9,92 % H	H	10,18
8,00 % N	N	8,87
89,16 % und sohin		
10,84 % O		

Aus diesen Zahlen berechnet ist die Formel $C_{10}H_{17}NO$, wenn auch die Analyse nicht vollständig darauf stimmt, so kann doch eine andere Formel nicht in Betracht kommen, es scheint eben unmöglich zu sein, die letzten Reste der Verunreinigung von Carvoxim vollkommen zu entfernen. Nachdem sich die Bruttoformel ergeben hatte, galt es zunächst festzustellen, ob, da ja das Ausgangsmaterial bimolekular war, auch das erhaltene Reduktionsprodukt die bimolekulare Form beibehalten hatte. Daher wurde die Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunkterniedrigung nach Beckmann mit Benzol als Lösungsmittel vorgenommen.

Das Ergebnis war:

Menge des Benzols 12,144 gr. Menge der Substanz 0,3790 gr.

	I.	II.	III.
A. Gefrierpunkt des Benzols	2,900	2,900	2,899
„ der Lösung	2,360	2,360	2,361

$$\text{Demnach } M = \frac{55 \,.\, 100 \,.\, 0{,}378}{12{,}144}$$

$$2900 - 2360 = \mathbf{303}$$

Menge des Benzols 12,3550 gr. Menge der Substanz 0,3820 gr.

	I.	II.
B. Gefrierpunkt des Benzols	2,915	2,915
„ der Lösung	2,365	2,365

$$\text{Demnach } M = \frac{55 \,.\, 100 \,.\, 0{,}3820}{12{,}3550}$$

$$2915 - 2365 = \mathbf{309{,}9}$$

Gefundenes Molekulargewicht 309,9 berechnet 334.

Damit war anzunehmen, dass die empirische Formel in Klammern zu setzen war, mit dem Exponenten 2, somit $(C_{10}\,H_{17}\,NO)^2$. Die Bimolekularität war somit beibehalten worden, worauf auch die Konsistenz und der hohe Siedepunkt schon hindeuteten. Nach Feststellung von Brutto- und empirischer Formel wurde zur Konstitutionsaufklärung geschritten. Die Substanz löste sich in Salzsäure, ausserdem roch die Kathodenflüssigkeit nach dem Abstumpfen mit Natriumkarbonat deutlich basisch. Man konnte somit einen basischen Körper annehmen. Da die Elementaranalyse die Anwesenheit von Sauerstoff ergab, war die Reduktion nicht bis zum Amin durchgeführt und aus diesem Grund eine OH Gruppe anzunehmen. Der Nachweis der OH Gruppe wurde ausgeführt durch die Darstellung zweier Ester.

1. Benzyliden—Limonen Hydroxylaminhydrochlorid $C_{17}\,H_{21}\,ON_2\,HCl$.

Zu dem Behufe wurden 10 gr. Substanz mit 10 gr. Pyridin gemischt und nun unter Kühlung aus einer Messpipette tropfenweise allmählich Benzoylchlorid eingetragen, hierauf über Nacht stehen gelassen. Das Ganze erstarrte dann

zu einem gelbweissen Brei von salzsaurem Pyridin, obenan befand sich eine gelbe Oelschicht. Man versetzte mit der doppelten Menge Wasser, entfernte Pyridin und überschüssiges Benzylchlorid, nahm in Aether auf, trocknete und fraktionierte im Vakuum. Ein kleiner Teil ging bei 11 mm bei 176° über, der Hauptteil zersetzte sich jedoch. Demnach musste man sehen, den Ester auf andere Weise zu isolieren. Dies gelang durch das salzsaure Salz. Beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung des Esters, schied sich ein weisser Krystallbrei ab, der aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Salz ist nur wenig in Wasser löslich, beim Kochen damit zerfällt es in HCl und Ester scheidet sich in Oeltropfen ab.

Alkalien zersetzen es schon in der Kälte.

Analyse: Berechnet $C_{17} H_{21} O_2 N . HCl = 397{,}45$ N aus 0,1363 gr. Substanz = 5,6 ccm. b. 745 mm. T 22°

Berechnet 4,556%. — Gefunden 4,66% N.

Cl Bestimmung nach Carius. 0,1637 Substanz.

Berechnet 0,0761 Ag Cl = 11,47% Cl.

Gefunden 0,0766 Ag Cl = 11,57% Cl.

Da nun somit die OH Gruppe nachgewiesen war, war es interessant zu versuchen die Veresterung mit Acetylchlorid auszuführen und so zu einem Körper zu kommen, der analog dem Carvoximacetat war.

2. Acetyl-Limonen Hydroxylamin Pikrat $C_{10} H_{16} NC_2 H_3 O_2 . C_6 H_2 OH (NO_2)^3$.

5 gr. wurden gleich der Benozyl-Verbindung in den Ester verwandelt. Das Oel reagierte auch damit unter Ausscheidung vom salzsauren Pyridin. Das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert zersetzte sich unter lebhaften Aufschäumen bei 12 mm² und bei 142° fast momentan und destillierte nun sehr rasch Essigsäure und dann bei 149 bis 151° etwas Ausgangskörper über. Ein zweiter Versuch mit 10 gr. wurde nach verschiedenen Versuchen als Pikrat isoliert. Später gelang es auch, wenn auch nur geringe Mengen bei 9 mm² bei 156—158° über zu destillieren. Die Analyse des Pikrates, das sehr schöne verfilzte Nadeln bildete, ergab:

angewandt wurden 0,1415 gr. Pikrat,
daraus berechnet 0,0184 gr. N. 12,78%,
gefunden 17,8 ccm. Stickstoff bei Barom. 742,5 und T 21°
demnach 0,02018 gr. N = 14,21%[1]).

Der Körper schmilzt unter Dunkel-Färbung bei 162°. Weiter wurde ein Versuch unternommen zum Nachweis der Hydroxylamingruppe, nämlich die Reduktion von alkalischer Silberlösung, welcher zu einem schönen Silberspiegel schon in der Kälte führte. Da Hydroxylamin auch alkalische resp. ammoniakalische Kupferacetat oder Sulfatlösung reduziert, so wurde die Substanz auch mit Fehlinger'scher Lösung erwärmt. Auch diese wurde, wenn auch die Reaktion nicht so stark war, wie bei der Silberlösung, reduziert. Nach alldem würde es sich also bei dem durch die Reduktion des Limonennitrosochlorides erhaltenen Körper, der bei 12 mm bei 149 bis 150° übergeht, um ein *bimolekulares Limonen-Hydroxylamin* handeln. Die bimolukulare Bindung dürfte analog den Carvelonen stattgefunden haben.

Sehr wahrscheinlich kommt dem Körper folgende Formel zu:

$$(C_{10}H_{16}NHOH)_2.$$

3. L Pinen-bis-Pitrosochlorid = 1,7,7, Trimethyl bicyklo (1,1,3) heptennitrosochlorid.

Die Darstellung des Phellandren bisnitrits konnte ebenfalls, wenn auch nicht mit so guten Resultaten, nach der eingangserwähnten allgemeinen Darstellungsweise durchgeführt werden. Die Reduktion lieferte jedoch keine durchsichtigen Resultate. Da die Trennung der erhaltenen basischen Produkte zu grossen Mengen Ausgangsmaterial vorausgesetzt hätte, wurde dieser Versuch ausgesetzt und *Pinenbisnitrosochlorid* reduziert. Beim Limonennitrosochlorid war es nicht möglich zur vollständigen Reduktion der Oximgruppe

[1]) Auch zwei weiter ausgeführte Analysen gaben kein besseres Resultat. Der Grund dürfte in der Verunreinigung mit Pikrinsäure zu suchen sein, von der die Verbindung infolge des gleichen Verhaltens gegen die einzelnen Lösungsmittel sich nicht vollständig trennen liess.

mit guten Ausbeuten zu gelangen, da die bewegliche Doppelbindung einen anderweitigen polymeren Körper schuf, der sich nur schwer weiter reduzieren liess, ob seiner Schwerlöslichkeit schon in etwas verdünntem Alkohol.

Beim Pinen, das zudem etwas leichter löslich war, sah man eine stärkere Reduktion voraus. Die erste Reduktion führte nun auch tatsächlich schon zu einem zwar noch nicht sehr konstant übergehenden Produkte, aus dem sich aber doch aus der Fraktion bei 100° Pinylamin herausarbeiten liess. Der Reduktionsverlauf gestaltete sich hier sehr einfach. Der Reduktion der Nitrosogruppe ging die Spaltung des bimolecularen zu monmolekularen Körper voraus und dann folgte die Reduktion.

Pinenbisnitrochlorid = 1,7,7, Trimethyl bicyklo (1,3,3) heptennitrosochlorid.

Die Darstellung des Pinennitrosochlorides erfolgte gleich der von Limonennitrosochlorid mit durchwegs guten Ausbeuten; bei gut geleiteter Darstellung und starker Kühlung bis 92% der Theorie. Das Produkt bedurfte nach dem Nachwaschen mit Alkohol und Aether keines weiteren Umkristallisierens; es war vollständig rein. Als die Ausbeute verbessernd, sei erwähnt, dass zwischen dem Entwicklungsgefäss und der Absorbtionsflasche eine Gasmischflasche und eine Trockenflasche eingelegt wurden. Die Mischflasche diente dazu das eingeleitete Gas schon unter 0° abzukühlen ehe es absorbiert wurde. Angestellte Messungen ergaben in Entwicklungskolben 20—38°, im Mischzylinder bereits —3 bis —6° und im Absorbtionsgefäss —17 bis herab auf —12°. Weiter ist noch zu bemerken, dass durch die Farbe der Flüssigkeit auch hier wieder der Gang der Reaktion erkannt werden kann.

Reduktion des Nitrosochlorides.

S. I. Red. 1—3. Nach dem allgemeinen Verhalten der Nitrosochloride gegen Säuren und Alkalien und nach den beim Limonen gemachten Erfahrungen, wurde als die günstigste Reduktionsweise Bleikathoden in alkalischer, al-

koholischer Lösung resp. Emulsion erachtet und demzufolge wurde gearbeitet mit:

Elektroden: Bleianode: durchlocht $8 \times 16 = 128$ qcm.

Bleikathode: Bleizylinder $8 \times 10 = 80$ qcm.

Elektrolyten: Anolyt: 350 ccm. 5% wässrige Natronlauge.

Katolyt: 130 ccm. Flüssigkeit, die hergestellt wurde, indem ich 5,0 Pinennitrosochlorid bei möglichst niederer Temperatur in 70 ccm. ca. 90% igen Alkohol und 20 ccm. 25% ige Natronlauge löste, und der Lösung 30 ccm. Wasser zufügte.

Stromverhältnisse. Bei 5,0 Ampère Stromstärke und demnach $5 \; 80 = 0{,}0512$ Ampère qcm. Stromdichte erwärmte sich die Katodenflüssigkeit von selbst auf 55—60°. Die Stromspannung betrug 8 Volt, die Stromausbeute zeigte ein dem Limonennitrosochlorid analoges Bild, indem ein Kulminationspunkt nach den ersten 30 Minuten erreicht wurde, während ja bei den Oximen dieser Punkt direkt am Anfang der Reaktionszeit lag. Die Stromausbeute nahm dann alsbald ab. Während der Reduktionen zeigte sich, dass man ohne Kühlung nicht auskommen werde, da bei der herrschenden Temperatur eine starke Dunkelfärbung der Kathodenflüssigkeit eintrat. Die Aufarbeitung des Reduktionsproduktes, die weiter unten näher besprochen werden soll, führte nun zu sehr wenig basischen Produkten. Die Hauptmasse war eine starkklebrige Masse, die harzartig und spröde wurde. Wahrscheinlich hatte man es mit dem anderweitig beobachteten Polymeren des Nitrosopinens zu tun. Baeyer und Wallach hatten dies ebenfalls bei der Reduktion erhalten.

S. II. Red. 4—7. Die erwähnte starke Polymerisation wurde hauptsächlich den hohen Temperaturen zugeschoben. Die nun folgenden Reduktionen wurden bei Temperaturen von nicht über 12° durchgeführt. Die Anordnung war dieselbe als in Serie I, nur wurde statt der gerollten und durchlochten Bleiblechkathode die Kühlschlangen eingesetzt mit 62,82 qcm. Fläche. Um die Reduktion schneller durchzuführen wurde auch hier mit 5 Ampère eingesetzt, allein infolge der Kühlung sank der Stromdurchgang rasch auf 3,2 Ampère, sodass im Verlauf der Reduktion mit 3,2 62,82

= 0,044 Ampère qcm. gearbeitet wurde. Die Spannung betrug 9,4 Volt. Die Anfangskonzentration war dieselbe wie Serie I gleich 41,8 gr. Liter. Aus den verarbeiteten 15 gr. Nitrosochlorid konnten jedoch auch jetzt nur 2,8 Base erhalten werden, die ihren Sdp. nach sich als Pinylamin ansprechen liess. Man stellte es zur näheren Untersuchung zurück und suchte in folgenden zuerst die Ausbeute dieser Fraktion zu erhöhen.

S. III. Red. 8—14. An dieser starken Verharzung konnte der noch immerhin ca. 50% betragende Wassergehalt des Elektrolyten die Schuld tragen. Daher wurde statt wässriger Natronlauge methylalkoholisches Kali verwendet und am Schlusse kein Wasser zugegeben, sondern mit Alkohol aufgefüllt. Die Reduktion ging so vor sich:

Elektroden: gleich der vorhergehenden Versuchsgruppe.

Elektrolyten: Anolyt: 350 ccm. Lösung 50% ig in Bezug auf Alkohol und 4% ig in Bezug auf Aetzkali.

Katholyt: 120 ccm. enthaltend 5,0 Pinennitrosochlorid in 110 ccm. Alkohol und 10 ccm. Wasser, 2,4 Aetzkali.

Stromverhältnisse. Bei der konzentriert alkoholischen Lösung war es, da zudem wieder stark gekühlt werden musste, nicht möglich mehr als 1,5 Ampère Anfangsstromstärke hindurchzubringen. Nach der Theorie verhält sich Pinennitrosochlorid zu Pinylamin, bei Annahme einer dazwischen liegenden Verseifung wie nachstehend:

$$(C_{10}H_{16}NOCl)_2 + 2NaOH = 2C_{10}H_{14}:NOH + 2NaCl + 2H_2O$$
$$C_{10}H_{14}:NOH + {}_2H_2O = C_{10}H_{15}NH_2.$$

So sind wie beim Limonen 8 H nötig, was bei einem Molekulargewicht von 402,9 auf 5,0 gr. Substanz $\frac{5 \times 4 \times 2 \,.\, 26,8}{402,9}$ Ampèrestunden ergibt. Infolge des geringen Stromdurchganges war die Stromausbeute besser als vorher. Die Aufarbeitung der Elektrolyten zeigte, dass die erhöhte Alkoholkonzentration auf die Ausbeute günstig eingewirkt hatte. Allein infolge der verschiedenen spezifischen Dichten von Kathoden und Anodenflüssigkeit war im Verlauf der durch den geringen Stromdurchgang verhältnismässig lang währenden Elektro-

lyse ein Ausgleich der beiden Flüssigkeiten eingetreten. Daher war am Ende nur mehr eine Kathodenlösung mit 60—70% Alkohol vorhanden. Dieser Ausgleich zeigte sich auch an dem gegen die früheren Beobachtungen vermehrten Stromdurchgang. Zudem brachte dies noch den Uebelstand hinzu, dass wohl Wasser in die Zelle zuwanderte, aber der Alkohol nicht in dem Masse nach aussen diffundierte, so dass die Zelle sich allmählich vollständig füllte.

Um ein Ueberlaufen zu vermeiden musste Kathodenflüssigkeit abgehoben werden, damit veränderte sich naturgemäss die Stromkonzentration.

S. IV. Red. 15—28. Dem geschilderten Uebelstande wurde nun abgeholfen, durch einen gleichkonzentrierten Anolyten. Da die Verharzungen immer noch bedeutend waren, so wurde in der Literatur nachgesehen, ob sich Angaben fänden über die bei der mit alkoholischen Aetzkali gemachten Beobachtungen bei der Nitrosochloridverseifung. Direkte Angaben wurden nicht gefunden, aber aus der Art der Nitrosopinendarstellung konnte man sicher entnehmen, dass auch dort starke Verharzungen stattgefunden haben mussten. So nahm man an, dass ein grosser Teil des Nitrosochlorides schon beim Erwärmen, zwecks Lösung, für die Reduktion überhaupt verloren gehe. Darum wurde folgende Einrichtung für diese Serie gewählt:

Elektroden: Anode und Kathode: wie in S. II und III, jedoch wurde durch die Längsachse der Bleischlange ein Glasrührer durchgeführt. Zum Betrieb des Rührers wurde 8/10 HP Elektromotor mit 1250 Umdrehungen pro Minute verwendet. Die Tourenzahl des Rührers wurde auf 300 reduziert.

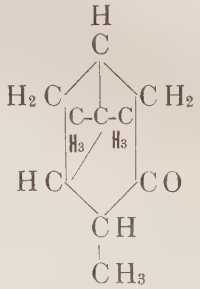
Elektrolyten: Anolyt: 380 ccm. ca. 90% Alkohol.

Katholyt: Hier wurde nicht mehr versucht das Nitrosochlorid zu lösen, sondern die 5,0 und später 10,0 gr. Substanz wurden ungelöst zu den 90% Alkohol und 2% Aetzkali enthaltenden Katholyten gegeben und durch den Rührer in Emulsion gehalten.

Stromverhältnisse und Verlauf. Bei guter Kühlung und lebhaftem Rühren liess man den 12 Voltstrom ohne Zwischen-

schaltung resp. Einstellung des Widerstandes hindurch. Dabei erhielt man bis 3,5 Ampère Stromstärke. Da sich nun zeigte, dass bei 10—12° keine starke Verseifung stattfand und zu wenig um den durchgehenden Strom zu verbrauchen, wurde die Temperatur auf 23—25° gesteigert. Dabei ging nun langsam die Verseifung vor sich, sodass nach Verlauf von 1½—2 Stunden bei obigen 3,5 Ampère die Emulsion zu einer völlige klaren Lösung geworden war. Die jeweils verseiften Teile wurden so auch immer gleich reduziert. Nachdem man die 1½—2 fache Strommenge hatte hindurchgehen lassen, war die Flüssigkeit nur hellgelb geworden, nicht gelbbraun wie vorher. Bei längerem Reduzieren als mit der zweifachen Ampèrezahl tritt sehr starker Amoniakgeruch auf und es vermindert sich so die Ausbeute wieder.

Aufarbeitung der „Lösung". Die Kathodenflüssigkeit wird nun von den einzelnen Bleipartickelchen abfiltriert und im Vakuum eingeengt. Dann wurde sauer und zuletzt alkalisch ausgeäthert. Die sauere Ausätherung enthält, wenn nicht zu lange reduziert wurde, keinen destillbaren Körper, sondern nur Harz. Im anderen Falle geringe Mengen eines bei 12 mm. bei ungefähr 90° übergehenden nicht alkalischen ziemlich leichten Oeles, das mit Semicarbazid reagiert, aber erst bei längerem Kochen und einem nicht vollständig rein zu erhaltenden Körper vom Schmelzpunkt 189° gibt. Um zu sehen, ob man es mit dem Pinacamphon



das den gleichen Siedepunkt hat, zu tun habe, wurde das Oxim hergestellt. Diese schmolz wie das von Wallach[1]) hergestellte bei 86—87°. Ein Versuch durch Ueberreduktion

[1]) Ann. 300, 287.

(Serie V. Red. 29 und 30) mehr von dem Körper zu erhalten verminderte die Ausbeute an Base, ohne die des fraglichen Körpers zu erhöhen. So ging man nicht weiter darauf ein, eine gute Darstellungsmethode für Pinocamphon zu ermitteln. Die alkalische Ausätherung führte bei der Vakuumdestillation zu dem bei 18 mm. und 92—93° übergehenden Körper, der frisch destilliert vollständig farblos war, an der Luft sich schnell gelb gefärbt unter Auftreten von starkem Amoniakgeruch. Frisch destilliert mit der fünffachen Menge wasserfreien Aethers versetzt und äusserst gut getrocknetem Salzsäuregas fast gesättigt, fällt ein weisser amorpher Körper aus. Dieser wird möglichst schnell unter Vermeidung feuchter Luft abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Der Körper, das salzsaure Salz der Base zeigte den Schmelzpunkt 228 bis 230°. Demnach lag *Pinylamin* vor. Die oben angegebene Ausbeute wurde aus dem salzsauren Salz berechnet. Dem aufgestellten Schema gemäss wurde nun die Reduktion noch an Kupfer und Quecksilberkathoden versucht.

S. VI. Red. 31—32. Die Versuche an Cu Kathoden wurden in folgender Zusammensetzung ausgeführt:

Elektroden: Anode: 8×20 cm. $= 144$ ccm. durchlochter Kupferzylinder.

Kathode: 8×10 cm. $= 80$ ccm. spiralig gerolltes Cu-Blech.

Elektrolyten: Anolyt: 220 ccm. 80% iger Alkohol mit 4% Aetzkali.

Katholyt: 120 ccm. in gleicher Konzentration mit 5 gr. Substanz.

Stromverhältnisse und Verlauf. Von den hindurchgeleiteten 5 Ampère wurde nur ganz wenig Wasserstoff absorbiert, daher wurde die Stromstärke auf 2 Ampère zurückgestellt. Doch auch da zeigte sich noch starke Wasserstoffentwicklung. Da nach $1\frac{1}{2}$ Stunden sich auch noch keine merkbare Aufhellung der Emusion bemerkbar machte, wurde mit 5 Ampère weiter gearbeitet, um eine Verseifung herbeizuführen. Die Aufarbeitung der Flüssigkeit, nachdem man die dreifache Strommenge hatte durchgehen lassen, zeigte schon

beim Abfiltrieren des ungelösten Nitrosochlorides, dass 80% nicht angegriffen worden war.

S. VII. Red. 33 und 34. Eine in essigsaurer Lösung mit Cu Kathoden unternommene Reduktion zeigte das gleiche Bild, so dass man sagen kann: eine Reduktion des Pinennitrosochlorides ist nur bei Kathoden mit hoher Ueberspannung möglich.

S. VIII. Red. 35 und 36. Da man wusste, dass Quecksilberkathoden selbst als starke Depolarisatoren wirken und besonders mit Natrium-Ionen sofortige Amalgambildung stattfindet, die Nitrosochloride aber nur ganz minimal depolarisieren so erwartete man auch hiervon wenig. Die Reduktion wurde ausgeführt:

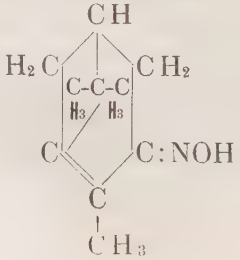
Elektroden: 200 gr. Hg wurden in die Tonzelle, die dieses Mal als Anodenraum diente, gegossen und die Zuleitung mit isoliertem Kupferdraht bewirkt. Kathode: 400 gr. Hg wurden auf den Boden des Stutzens gegossen, so dass dieser ca. 3 mm. mit Quecksilber bedeckt war. Zuleitung ähnlich wie Anode. Die Tonzelle wurde mit Hilfe eines Stativs so angebracht, dass der Boden mit der Quecksilberanode 3 cm. von der Kathodenoberfläche entfernt war.

Elektrolyten: Anolyt: 120 ccm. Lösung wie S. VI.

Katolyt: 200 ccm. Lösung mit 10,0 gr. Substanzen.

Seitlich war ein Rührer angebracht, welcher sowohl Kathodenoberfläche als Kathodenflüssigkeit in Bewegung hielt. Es wurde Aussenkühlung angewandt.

Stromverhältnisse und Verlauf. Die hindurchgeleiteten 5 Ampère wurden anfangs vollständig verbraucht allerdings hauptsächlich zur Bildung von Kalium-Amalgam. Nach Hindurchleiten der theoretischen Strommenge wurde die Kathodenflüssigkeit aufgearbeitet und dabei sowohl in der sauren als in der alkalischen Ausätherung *Nitrosopinen* erhalten.



In der alkalischen auch geringe Mengen (15%) Pinylamin. Das Nitrosopinen liess sich aus dem sauren Aetherrückstand mit Wasserdampf gewinnen, in schönen rauthenförmigen Kristallen, welche sich am ganzen Kühler entlang ansetzten.

In der Hauptsache war demnach in alkalischer Lösung mit Quecksilber-Elektroden nur eine Abspannung von H Cl ohne Reduktion vor sich gegangen.

S. IX. Red. 37—40. Ferner wurde noch eine Reduktion in essigsaurer Kaliumacetatlösung vorgenommen. Apparatur und Anordnung war gleich S. VIII nur wurde statt 4% KOH 3,5 Mol. $KC_2H_3O_2$ zugesetzt. In der sauren Ausätherung fand sich wieder Nitrosopinen in der alkalischen Pinylamin neben Nitrosopinen in kleinen Mengen. Ein Acetylderivat wie beim Limonen konnte hier nicht aufgefunden werden.

Nach diesen 40 angestellten Reduktionen dürfte als Typ für die Pinennitrosochloridreduktion anzusprechen sein, die nachstehende Form, in welcher die Umsetzung möglichst eindeutig verläuft.

Elektroden: Anode: Bleizylinder 8 × 20 ccm. = 160 — 16 qcm. für die Ausschnitte = 144 qcm.

Kathode: Bleiblech von 62,82 qcm. benutzter Fläche.

Elektroden: Anolyt: 1/10 bis 1/2 normal Kalilauge, die 80—90% Alkohol enthält.

Katholyt: 200 qcm. 1/10 bis 1/2 normal Kalilauge mit 85—90% Alkohol und 10 gr. Pinennitrosochlorid.

Stromverhältnisse. 5 Ampère Anfangsstromstärke und dem zufolge 5 : 62,82 Stromdichte und 50 gr. Liter Anfangskonzentration. Ferner Anwendung der doppelten Strommenge und 30° Temperatur im Durchschnitt. Der Reaktionsverlauf ist nach der Gleichung wie folgt:

$$(C_{10}H_{16}NOCl)_2 + 2\,NaOH = 2\,C_{10}H_{14}:NOH + 2\,NaCl + 2\,H_2O$$

$$C_{10}H_{14}:NOH + 2\,H_2 = C_{10}H_{15}NH_2 + H_2O$$

$$C_{10}H_{15}NH_2 + H_2 = C_{10}H_{17}NH_2$$

$$C_{10}H_{17}NH_2 \rightarrow C_{10}H_{17}O.$$

Da sich beim Pinennitrosochlorid kein basisches Zwischenprodukt vor dem Amin erhalten liess, auch mit

schwächer wirkenden Kathoden und Stromkonzentrationen so wurde versucht den Nachweis des Hydroxylamins als Zwischenprodukt indirekt zu erbringen, durch Darstellung von Condensationsprodukten mit Aldehyden.

C. Condensationsversuche von Benzaldehyd und Metanitrobenzaldehyd mit den Reduktionsprodukten von Pinennitrosochlorid.

Verschiedenen Autoren ist es gelungen die als Zwischenprodukt bei der Reduktion von Nitroderivaten auftretenden Hydroxylaminverbindungen indirekt nachzuweisen. Sie gaben der Kathodenflüssigkeit aromatische Aldehyde zu und sowie nun die Nitroverbindung bis zum Hydroxylamin reduziert war, trat der Aldehyd mit den Produkten in Reaktion zu den Benzylidenverbindungen. Um diese Reaktion ebenfalls hervorzurufen, wurden sowohl Limonen als auch Pinennitrosochlorid in allen möglichen Kombinationen, welche sich aus dem Wechsel von Elektroden und Elektrolyten ergeben, reduziert. Die Reduktionsprodukte waren stets ein schwer zu trennendes Gemenge beider Körper. Als Hauptprodukte bei Verwendungen des Benzaldehydes entstand stets *Hydrobenzoin* und *Isohydrobenzoin*[1]). Der Grund warum kein Kondensationsprodukt zu Stande kam lag an der Reduktionsgeschwindigkeit der beiden Körper. Die Reduktionsgeschwindigkeit des Benzaldehyds ist viel grösser, Benzahldehyd ist ein so und so vielfach besserer Depolisator. Daher wird stets zuerst der Benzaldehyd reduziert, erst dann, wenn aller Benzaldehyd verschwunden ist, wird das Nitrosochlorid in Angriff genommen. Das gleiche gilt vom Metanitrobenzaldehyd. Infolge des negativen Resultates kann auf eine Anführung der Versuche in eingehenderer Weise verzichtet werden.

[1]) Fittig A 168.70 Paal B 17. 1909.

Zusammenstellung der Resultate.

1. *Isonitrosocampher* wurde in alkalischer Lösung an Pb Kathoden zu *Aminocampher* reduziert.

Dadurch, dass in alkalischer Lösung reduziert wurde, konnte die Umlagerung zum Camphersäureimid und die weitere Reduktion zu den Camphidonen und Camphidin vermieden werden.

2. *Campheroxim* wurde in alkalischer Lösung an Pb Kathoden zu d-*Bornylamin* reduziert.

Damit wurde gezeigt, dass die Reduktion des Oximes auch alkalisch gut möglich ist, nicht nur in hochprozentiger Schwefelsäure.

3 *Campheroxim* wurde in alkalischer Lösung an Pb Kathoden in *Campherdiamin* übergeführt.

Von diesem Diamid wurde das Zimmtsäurederivat hergestellt.

4. *Carvoxim* wurde in alkalischer Lösung an Pb Kathoden mit guter Ausbeute (50—55%) zu *Dihydrocarvon* reduziert.

$$C_{10}H_{14}NOH \rightarrow C_{10}H_{16}O$$

Die Untersuchung des Verlaufes dieser Reaktion zeigte, dass zuerst die im Kern des Carvons befindliche Doppelbindung reduziert wird, es entsteht *Dihydrocarvon-Oxim*, das dann unter Abspaltung von Hydroxylamin in *Dihydrocarvon* übergeht. Die Hydrierung der doppelten Bindung ist nur deshalb möglich, weil die Ketogruppe durch Oximierung gegeschützt ist.

Die Ausbeute auf elektrolytischem Wege ist höher als nach der rein chemischen Methode.

5. *Carvon* wurde in alkalischer Lösung an Pb Kathoden mit 25—30% zu den beiden *Dicarvelonen* reduziert.

$$2\ C_{10}H_{14}O \rightarrow C_{20}H_{32}O_2$$

Weiter wurden von den Carvelonen die noch unbekannten *Semicarbazone* dargestellt und beschrieben. Die Ausbeute ist auch hier besser als auf chemischem Wege; zudem fallen die Dicarvelone direkt im Kathodenraum kristallinisch aus, während sie nach der chemischen Methode nur unter mühevollem vielfachem Umkristallisieren aus dem Harzkuchen, der entsteht, herausgearbeitet werden können.

Der Grund der besseren Ausbeute ist, dass die $^1/_{10}$ normalen Mengen Alkali elektrolytisch ausreichen zur Reduktion, und zu dem bei ganz niederer Temperatur gearbeitet werden kann.

6. Für die *Darstellung der Nitrosochloride* des *Limonens* und *Pinens* wurde eine neue Methode gefunden, indem man *NOCl* direkt auf die Kohlenwasserstoffe einwirken lässt. Dadurch wurden Ausbeuten bis zu 92% des angew. Kohlensauerstoffes erreicht.

Der Grund hiefür liegt in der vollständigen Ausschaltung des Wassers, da nach diesem Verfahren keine Salzsäure notwendig ist. Die Methode gestattet die Darstellung unbegrenzter Mengen ohne die Anwendung der kostspielig oder zeitraubend herzustellenden Alkynitrite.

a. *Limonennitrosochlorid* wurde in alkalischer Lösung an Hg und Pb Kathoden zu einem Körper von der Formel $C_{10}H_{17}NO$ reduziert. Der Körper ist nach den Molekulargewichtsbestimmungen ein *bimolekulares Limonen-Hydroxylamin.*

$$(C_{10}H_{14}NOCl)_2 \rightarrow (C_{10}H_{17}NO)_2$$

Es gelang die Darstellung von Derivaten, welche die Konstitution (Anwesenheit einer —OH Gruppe und des Hydroxylaminrestes) bestätigen. Die Reaktion beruht also auf einer HCl-Abspaltung und Reduktion des Isonitrosorestes.

b. *Pinennitrosochlorid* wurde in alkalischer Lösung an Pb Kathoden zu *Pinylamin* reduziert.

$$(C_{10}H_{16}NOCl)_2 \rightarrow 2\,C_{10}H_{15}NH_2 + 2\,HCl$$

Nebenbei entstehen kleinere Mengen *Pinocamphen.* Auch hier findet HCl Abspaltung und Reduktion zugleich statt, so dass nur eine Operation nötig ist, um vom Nitrosochlorid zum Amin resp. dem Keton zu gelangen. Die Ausbeuten sind auch hier bis zu 20% besser als nach der rein chemischen Methode.

---

7. Zur *Kontrolle des H^2 Verbrauches*, die wir sowohl für wissenschaftliche als auch praktische Versuche (ich führte die Red. von Nitrosoantipyrin zu Pyramidon praktisch durch) unverlässlich erscheint, wurde ein kontinuierlich arbeitendes Eudiometer konstruiert an Stelle der Tafel'schen umständlichen pneumatischen Wanne.

Inhaltsübersicht.

Seite

Vita 4

I. Allgemeines 5

II. Theoretischer Teil 7

III. Praktischer Teil 10

A. Reduktion von Oximen.

1. Campheroxim 12

2. Isonitrosocampher 14

3. Campherdioxim 20

4. Carvoxim 21

5. Carvon 30

B. Reduktion von Nitrosochloriden 33

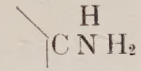
1. Limonenbisnitrosochlorid 38

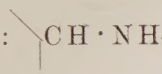
2. Pinenbisnitrosochlorid 48

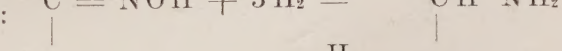
C. Condensationsversuche der Reduktionsprodukte des Limonen- und Pinennitrosochlorid mit aromatischen Aldehyden 56

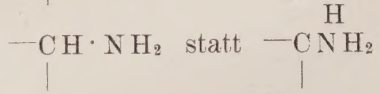
Errata.

S. 4, 8. Zeile von unten: v. Baeyer statt v. Bayer.

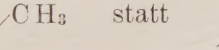
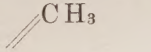
S. 12: statt 

S. 15:  statt

S. 17, obere Formel: 

S. 17, untere „ 

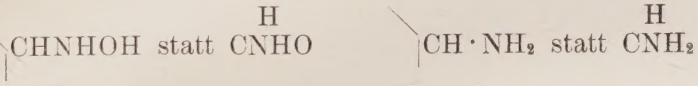
S. 19:

S. 22;  statt 

S. 23: Ann. statt An.

S. 25: $C_9H_{16}CH \cdot NH_2$.

S. 28 unten und S. 29 oben: Destillation statt Destille

S. 35: 

S. 39 letzte Zeile: Limonen statt Pinen

S. 47 (Titelzeile): Nitrosochlorid statt Pitrosochlorid